

**PRIORITY
DOCUMENT**SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

REC'D 10 NOV 2003

WIPO PCT

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung****Aktenzeichen:**

102 50 025.8

Anmeldetag:

25. Oktober 2002

Anmelder/Inhaber:

Basell Polyolefine GmbH, Wesseling/DE

Bezeichnung:Verfahren zur Darstellung teilweise hydrierter
rac-ansa-Metallocen-Komplexe**IPC:**

C 07 F 17/00

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 14. Mai 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Wehner

"Verfahren zur Darstellung teilweise hydrierter rac-ansa-Metallocen-Komplexe"

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung hydrierter oder teilhydrierter, racemischer ansa-Metallocenkomplexe, die Komplexe selbst sowie Derivate davon, und deren Verwendung als Katalysatoren oder als Bestandteil von Katalysatoren für die Polymerisation von olefinisch ungesättigten Verbindungen oder als Reagenzien oder Katalysatoren in der stereoselektiven Synthese.

Neben der stereospezifischen Olefinpolymerisation bietet in zunehmendem Maße die enantioselektive organische Synthese interessante Anwendungsmöglichkeiten für chirale

Metallocenkomplexe von Metallen der III. – VI. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente. Die genannten Anwendungen erfordern im allgemeinen den Einsatz eines Metallocenkomplexes in seiner racemischen Form, d.h. ohne meso-Verbindungen. Von dem bei der Metallocensynthese des Standes der Technik zumeist anfallenden Diastereomerengemisch (rac- u. meso-Form) muss die meso-Form abgetrennt werden. In der Vergangenheit wurde daher versucht racemoselektive Synthesen von ansa-Metallocenen zu entwickeln, wobei entsprechende Syntheserouten allgemeiner Art beispielsweise in der WO 99/15538 sowie in der DE 10030638 beschrieben sind. Die racemoselektive Synthese von ansa-Metallocenen verläuft dabei über die Zwischenstufe eines ansa-Metallocenbisphenolates oder eines ansa-Metallocenbiphenolates.

Hydrierte Metallocene wie z. B. Ethylenbis(tetrahydroindenyl)zirkoniumdichlorid und Dimethylsilandiylbis(tetrahydroindenyl)zirkoniumdichlorid sind aus J. Am. Chem. Soc. (1996, 118, 2105, J. Mol. Katal. A. Chem. (1995), 102, 59, EPA 0643079 und JPA 07292019 bekannt. Sie eignen sich für die Herstellung von Polyolefinen, wie isotaktischem Polypropylen, Copolymeren und Elastomeren. Daneben sind eine Reihe weiterer hydrierter Metallocene bekannt, vgl. EPA 0581754, JPA 07041521. Hydrierte und teilhydrierte Metallocene sind ebenso als Katalysatorvorstufen für die Polymerisation von Olefinen beschrieben worden, siehe z. B. EPA 0344887, EPA 0185918 und EPA 0537686. Hydrierte und teilhydrierte Metallocene weisen gegenüber den ungesättigten analogen Verbindungen eine veränderte räumliche Struktur und veränderte Polymerisationseigenschaften auf, die in bestimmten Anwendungen zu vorteilhaften Auswirkungen und Einsatzmöglichkeiten führen.

Die Herstellung hydrierter oder teilhydrierter ansa-Metallocene, insbesondere solcher mit teilweise hydrierten Indenylsystemen als Liganden, erfolgt im Stand der Technik meist über die Herstellung der Bisindenyl-Zirkonocendichloride, deren Isolierung und anschließende Hydrierung, gefolgt von der Isolierung des hydrierten oder teilhydrierten Produktes durch

Kristallisation (siehe z.B. EP 839 822 und dort zitierte Literatur). Diese Syntheseroute hat mehrere Nachteile:

Die Synthese der ansa-Metallocendichlorid-Komplexe erfolgt normalerweise über die allgemeine Route mit Zirkoniumtetrachlorid als Metallquelle: hierbei wird der ansa-Ligand in Toluol gelöst, mittels starker Basen deprotoniert und dann mit Zirkoniumtetrachlorid umgesetzt, um das entsprechende ansa-Metallocendichlorid (sowie zwei Äquivalente Lithiumchlorid) zu erhalten. Das ansa-Metallocendichlorid, das vornehmlich während seiner Bildung als Niederschlag ausfällt, wird unter Anwendung bekannter Verfahren vom Lithiumchlorid abgetrennt und der Komplex gegebenenfalls durch Kristallisation weiter aufgereinigt.

Dieser "klassische" Reaktionsweg weist zwei wesentliche Probleme auf. Neben dem erwünschten Racemat werden in den meisten Fällen nahezu äquivalente Mengen des spiegelsymmetrischen meso-Diastereomeren gebildet. Zusätzlich sind die unter Verwendung dieser Strategie erzielten Ausbeuten an rac/meso-Mischung relativ niedrig (in der Größenordnung von ca. 30 bis 40 %). Für die Anwendung von ansa-Metallocendichloriden (als Katalysatoren für die Polymerisation substituierter Oliphene) können jedoch, wie oben erwähnt, nur die Racemate verwendet werden. Bezüglich der ansa-Metallocendichlorid-synthese erfordert dies eine oftmals mühsame und nachteilige rac/meso-Trennung oder sogar Zerstörung des meso-Komplexes. Infolge dessen liegt die letztendliche Ausbeute an reinem rac-ansa-Metallocendichlorid üblicherweise nicht höher als 15 bis 20 %.

Weitere Nachteile hängen mehr mit der Effizienz der Synthese zusammen. Wie beschrieben muss das ansa-Metallocendichlorid von dem gleichzeitig gebildeten Lithiumchlorid abgetrennt werden. Dieser Schritt ist oftmals relativ schwierig, da die Abtrennung des gering löslichen ansa-Metallocendichlorids insbesondere in Toluol vom dort ebenfalls nahezu

unlöslichen Lithiumchlorid große Mengen an Lösungsmittel erfordert und daher die Produktivität und Effizienz des Synthesewegs begrenzt.

Darüber hinaus sind bei der Hydrierungsreaktion des ansa-Metallocendichlorids in den meisten Fällen die Konzentrationen des Komplexes aufgrund seiner geringen Löslichkeit in Kohlenwasserstofflösungsmitteln relativ niedrig. Dies beschränkt weiterhin die Produktivität und Effektivität des gesamten Synthesewegs.

Teilhydrierte ansa-Metallocene waren deshalb bisher nur unter oft erheblichen Ausbeuteverlusten und unwirtschaftlichen Synthesebedingungen zugänglich.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, unter Vermeidung der Nachteile des Standes der Technik ein einfaches und kostengünstiges, zugleich aber hocheffektives Verfahren zur Herstellung hydrierter und teilhydrierter, racemischer, praktisch (NMR-Messgenauigkeit) mesoisomerfreier Metallocenkomplexe zur Verfügung zu stellen.

Insbesondere war es eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung ein racemoselektives Syntheseverfahren für hydrierte und/oder teilhydrierte Metallocenkomplexe zu finden, welches auf einfache und kostengünstige Weise zu in reiner Form isolierbaren Endprodukten führt.

Eine weitere Aufgabe war es, hydrierte oder teilhydrierte, racemische Metallocenkomplexe zu finden, welche entweder direkt als Katalysatoren, vornehmlich für die Olefinpolymerisation, verwendet werden können, oder die nach Modifizierung, beispielsweise nach der Substitution eines "Hilfsliganden", als oder in Katalysatoren, vornehmlich für die Olefinpolymerisation, verwendet werden können, oder die als Reagenzien oder Katalysatoren in der stereoselektiven Synthese verwendet werden können.

Dem gemäß wurde das in den Patentansprüchen definierte Verfahren, die daraus resultierenden hydrierten oder teilhydrierten, racemischen Metallocenkomplexe (VI), sowie deren Verwendung als Katalysatoren oder in Katalysatoren für die Polymerisation von olefinisch ungesättigten Verbindungen oder als Reagenzien oder Katalysatoren in der stereoselektiven Synthese gefunden.

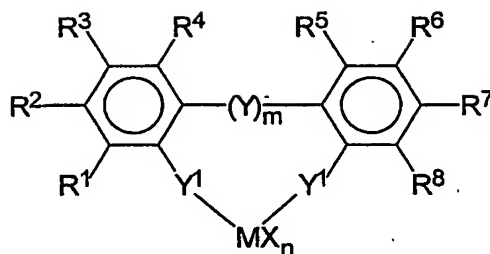
Die Begriffe "meso-Form", "Racemat" und somit auch "Enantiomere" in Verbindung mit Metallocenkomplexen sind bekannt und beispielsweise in Rheingold et al., Organometallics 11 (1992), S. 1869 – 1876 definiert.

Der Begriff "praktisch meso-frei" wird hier so verstanden, dass mehr als 80 %, vorzugsweise mindestens 90 %, einer Verbindung in Form des Racemats vorliegen, besonders bevorzugt mindestens 95 %.

Die Begriff "hydriert oder teilhydriert" wird vorliegend so verstanden, dass zumindest ein Paar oder mehrere Paare von vor dem Hydrierungsschritt vorhandenen ungesättigten Kohlenstoffatomen, das heißt sp^2 -hybridisierte Kohlenstoffatome, im Ligandsystem hydriert werden, das heißt nach der Hydrierung in wasserstoffgesättigter Form, das heißt als sp^3 -hybridisierte Kohlenstoffatome, vorliegen.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung hydrierter oder teilhydrierter, racemischer ansa-Metallocenkomplexe umfaßt folgende Schritte:

Umsetzung von verbrückten oder nicht-verbrückten Übergangsmetallaromatkomplexen der allgemeinen Formel I



(I)

in der die Substituenten und Indizes folgende Bedeutung haben:

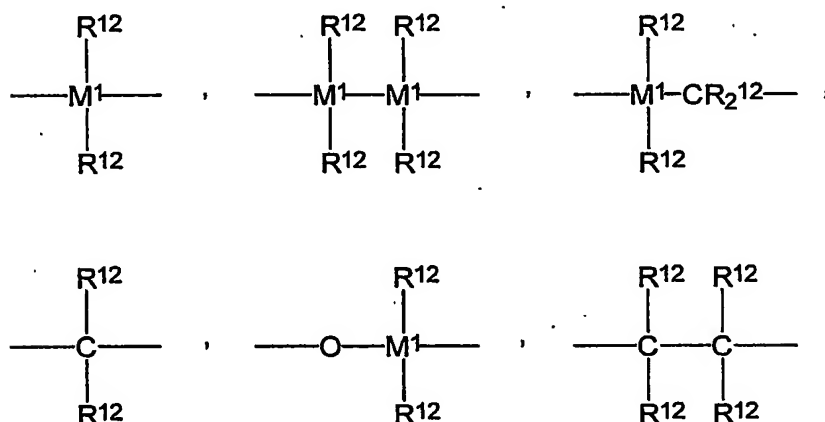
- M** Titan, Zirkonium, Hafnium, Vanadium, Niob, Tantal, Chrom, Molybdän, Wolfram, sowie Elemente der III. Nebengruppe des Periodensystems und der Lanthaniden,
- X** gleich oder verschieden Fluor, Chlor, Brom, Iod, Wasserstoff, C₁- bis C₁₀-Alkyl, C₆- bis C₁₅-Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest, -OR¹⁰ oder -NR¹⁰R¹¹,
- n** eine ganze Zahl zwischen 1 und 4, wobei n der Wertigkeit von M minus der Zahl 2 entspricht,
- R¹ bis R⁸** gleich oder verschieden Wasserstoff, Halogen, C₁- bis C₂₀-Alkyl, 3- bis 8-gliedriges Cycloalkyl - das seinerseits ein C₁- bis C₁₀-Alkyl als Rest tragen kann -, C₆- bis C₁₅-Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest, Arylalkyl mit 1 bis 10 C-Atomen in Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest, wobei benachbarte Reste aus R² bis R⁷ für 4 bis 15 C-Atome aufweisende, gesättigte, teilweise gesättigte oder ungesättigte cyclische Gruppen stehen können, Si(R⁹)₃, -OR¹⁰, -SR¹⁰, -N(R¹⁰)₂, -P(R¹⁰)₂, und alle vorgenannten Reste vollständig oder teilweise mit Heteroatomen substituiert sein können,

R^9 gleich oder verschieden C_1 - bis C_{20} -Alkyl, C_3 - bis C_{10} -Cycloalkyl, C_6 - bis C_{15} -Aryl, wobei die genannten Reste teilweise oder vollständig mit Heteroatomen substituiert sein können,

R^{10} gleich oder verschieden C_1 - bis C_{10} -Alkyl, C_6 - bis C_{15} -Aryl, C_3 - bis C_{10} -Cycloalkyl, Alkylaryl oder $Si(R^{11})_3$,

R^{11} gleich oder verschieden C_1 - bis C_{10} -Alkyl, C_6 - bis C_{15} -Aryl, C_3 - bis C_{10} -Cycloalkyl, Alkylaryl;

Y, Y^1 gleich oder verschieden



oder $=BR^{12}$, $=AlR^{12}$, $-Ge-$, $-Sn-$, $-O-$, $-S-$, $=SO$, $=SO_2$, $=NR^{12}$, $=CO$, $=PR^{12}$
oder $=P(O)R^{12}$,

wobei

R^{12} gleich oder verschieden Wasserstoff, Halogen, C_1 - C_{10} -Alkyl, C_1 - C_{10} -Fluoralkyl, C_6 - C_{10} -Fluoraryl, C_6 - C_{10} -Aryl, C_1 - C_{10} -Alkoxy, C_2 - C_{10} -Alkenyl, C_7 - C_{40} -Arylalkyl, C_8 - C_{40} -Arylalkenyl, C_7 - C_{40} -Alkylaryl bedeuten, oder wobei zwei Reste R^{12} mit den sie verbindenden Atomen einen Ring bilden,

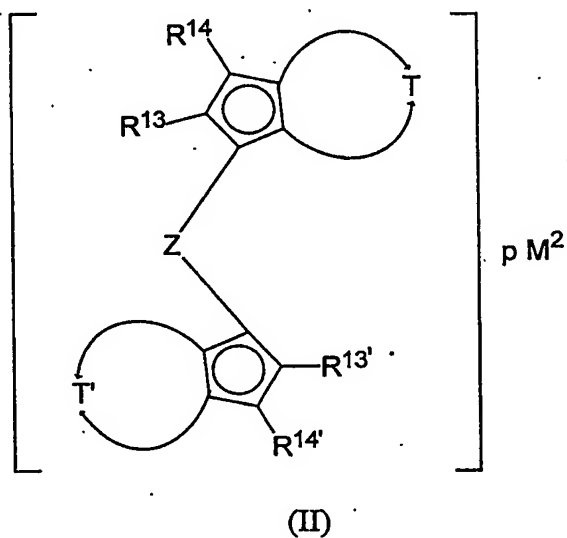
M^1 Silizium, Germanium oder Zinn ist, und

m für die Zahlen 0, 1, 2, oder 3 steht, oder

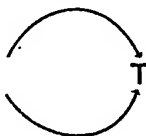
Y nicht verbrückend ist und für zwei Reste R' und R'' steht, wobei

R', R'' wie R^1 bis R^8 definiert sind und R', R'' mit benachbarten Resten R^4, R^5 für 4 bis 15 C-Atome aufweisende, gesättigte, teilweise gesättigte oder ungesättigte cyclische Gruppen stehen können,

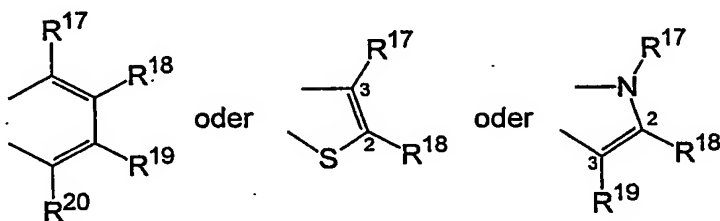
mit Cyclopentadienylderivaten der Formel II

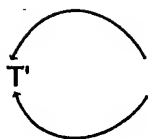


wobei

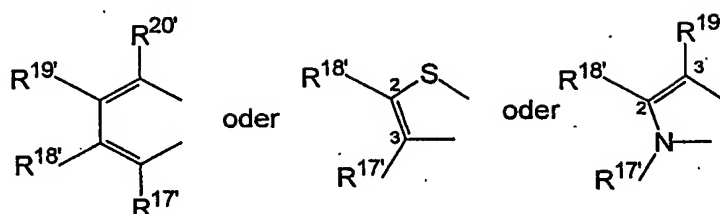


für eine zweibindige Gruppe wie





für eine zweibindige Gruppe wie



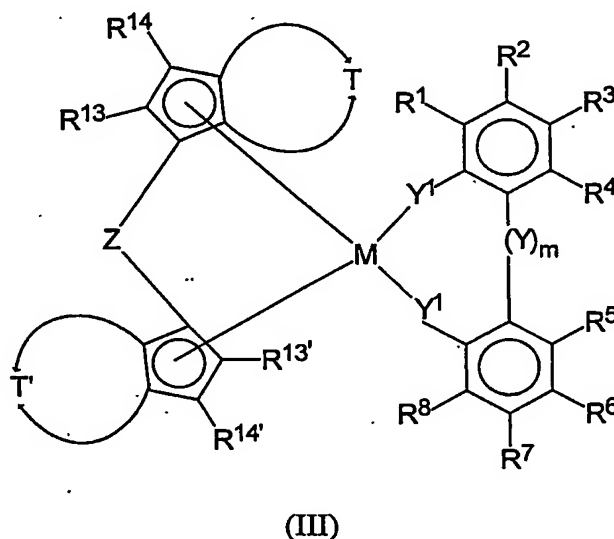
steht, und die Substituenten und Indizes folgende Bedeutung haben:

- $R^{13}, R^{13'}, R^{14}, R^{14'}$ gleich oder verschieden Wasserstoff, Halogen, C_1 - bis C_{20} -Alkyl, 3- bis 8-gliedriges Cycloalkyl – das seinerseits ein C_1 - bis C_{10} -Alkyl als Rest tragen kann –, C_6 - bis C_{15} -Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest, Arylalkyl mit 1 bis 10 C-Atomen in Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest, $-OR^{10}$, $-SR^{10}$, $-N(R^{10})_2$, $-P(R^{10})_2$, oder $Si(R^9)_3$,
- Z für eine Gruppe $-[Q(R^{15})(R^{16})]_q$ steht, worin
- Q gleich oder verschieden sein kann und für Silizium, Germanium, Zinn oder Kohlenstoff,
- R^{15}, R^{16} für Wasserstoff, C_1 - bis C_{10} -Alkyl, C_3 - bis C_{10} -Cycloalkyl oder C_6 - bis C_{15} -Aryl, und
- q für die Zahlen 1, 2, 3 oder 4 steht;
- $R^{17}-R^{20}, R^{17'}-R^{20'}$ gleich oder verschieden Wasserstoff, C_1 - bis C_{20} -Alkyl, 3- bis 8-gliedriges Cycloalkyl, – das seinerseits ein C_1 - bis C_{10} -Alkyl als Substituent tragen kann –, C_6 - bis C_{15} -Aryl oder Arylalkyl sind, wobei benachbarte Reste gemeinsam für 4 bis 15 C-Atome aufweisende cyclische Gruppen stehen können, oder $Si(R^{11})_3$, und
- M^2 ein Alkali- oder Erdalkalimetallion ist,

wobei

p 1 ist wenn M^2 ein Erdalkalimetallion ist, und 2 ist wenn M^2 ein Alkalimetallion ist;

und Erwärmen des so erhaltenen Reaktionsgemisches auf eine Temperatur im Bereich von minus 78 °C bis 250 °C, ggf. unter Zusatz von Radikalen oder Radikalbildnern, wobei ein Komplex der Formel III erhalten wird



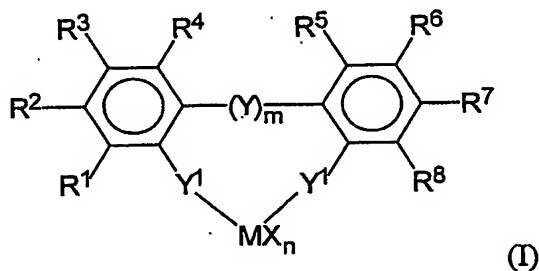
und zumindest partielles Hydrieren von III mit Wasserstoff in Gegenwart eines geeigneten Katalysators.

Überraschenderweise wurde gefunden, dass die racemoselektive Synthese von hydrierten oder teilhydrierten Metallocenkomplexen gut gelingt, wenn man, vorzugsweise ohne Isolierung von Zwischenstufen, ausgehend von verbrückten biphenolatartigen oder unverbrückten bisphenolatartigen Liganden und deren Umsetzung mit den Übergangsmetallhalogeniden in an sich bekannter Weise entsprechende Übergangsmetallkomplexen der Formel I herstellt, die nach Umsetzung mit Cyclopentadienylderivaten der Formel II biphenolat- oder

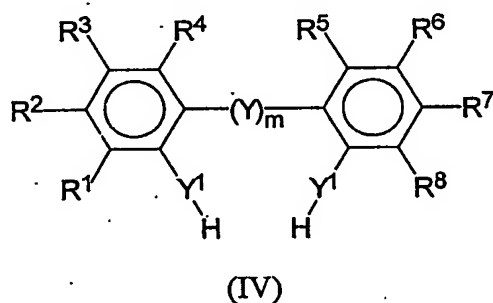
bisphenolatsubstituierte Metallocene mit aromatischen Bisindenylliganden - oder heteroatomhaltiger Analoga davon - der Formel III ergeben, welche anschließend in der Reaktionsmischung katalytisch hydriert werden. Es wurde festgestellt, dass dieser Reaktionsweg racemoselektiv und in hohen Ausbeuten zu den entsprechenden hydrierten oder teilhydrierten, racemischen biphenolat- oder bisphenolatsubstituierten ansa-Metallocenen führt. Hierdurch wird eine die Ausbeute reduzierende, aufwendige Diastereomerentrennung vermieden.

Die so erhaltenen hydrierten oder teilhydrierten, racemischen biphenolat- oder bisphenolatsubstituierten ansa-Metallocene können direkt als Katalysatoren eingesetzt werden, oder nach Abspaltung der Phenolatliganden in die entsprechenden teilhydrierten ansa-Metallocendichlorid-komplexe überführt werden. Da die biphenolat- oder bisphenolatsubstituierten ansa-Metallocene im Gegensatz zu den entsprechenden hydrierten oder teilhydrierten ansa-Metallocendichloridkomplexen in organischen Lösungsmitteln relativ gut löslich sind, ist deren Abtrennung von LiCl oder anderen Salzen oder dem Hydrierkatalysator erheblich einfacher. Darüber hinaus kann die Synthese in stark konzentrierten Lösungen durchgeführt werden, was die Wirtschaftlichkeit dieses Reaktionsweges weiter deutlich erhöht.

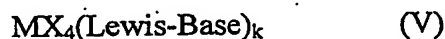
Vorzugsweise werden im erfindungsgemäßen Verfahren verbrückte oder nicht-verbrückte Übergangsmetallaromatkomplexen der allgemeinen Formel I eingesetzt,



welche in an sich bekannter Weise durch Deprotonierung mit geeigneten Deprotonierungsmitteln aus Verbindungen der allgemeinen Formel IV



und anschließende Umsetzung der deprotonierten Verbindungen mit einer geeigneten Übergangsmetallverbindung der allgemeinen Formel V



mit k gleich 0, 1 oder 2, hergestellt wird, wobei die Substituenten und Indizes in den Formeln (I), (V) bzw. (IV) die folgende Bedeutung haben:

- | | |
|---|---|
| M | Titan, Zirkonium, Hafnium, insbesondere Zirkonium; und |
| X | gleich oder verschieden Fluor, Chlor, Brom, Iod, vorzugsweise Chlor, weiterhin C ₁ - bis C ₆ -Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, sec.-Butyl, i-Butyl, vorzugsweise tert.-Butyl; |

Außerdem gut geeignet als Substituenten X sind Alkoholate -OR^9 oder Amide $\text{-N(R}^9)_2$ mit R⁹ vorzugsweise, gleich oder verschieden, C₁- bis C₁₀-Alkyl, C₆- bis C₁₅-Aryl, Alkylaryl, Arylalkyl, Fluoralkyl oder Fluoraryl mit jeweils 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest. Derartige Reste X sind beispielsweise Methyl, Ethyl, i-Propyl, tert.-Butyl, Phenyl, Naphthyl, p-Tolyl, Benzyl, Trifluormethyl, Pentafluorphenyl.

Die Substituenten R^1 bis R^8 sind gleich oder verschieden und bedeuten vorzugsweise Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Iod, C_1 - bis C_{20} -Alkyl, $-OR^{10}$, $-SR^{10}$, $-N(R^{10})_2$, $-P(R^{10})_2$ oder $Si(R^9)_3$, mit R^9 und R^{10} , gleich oder verschieden, C_1 - bis C_{10} -Alkyl, C_6 - bis C_{15} -Aryl, C_3 - bis C_{10} -Cycloalkyl, Alkylaryl.

Ferner können die Substituenten R^1 bis R^8 3- bis 8-gliedriges Cycloalkyl sein - das seinerseits ein C_1 - bis C_{10} -Alkylrest, wie Methyl, Ethyl, Propyl tragen kann. Beispiele für derartige Cycloalkylreste sind Cyclopropyl, Cyclopentyl, vorzugsweise Cyclohexyl, Norbornyl sein. R^1 bis R^8 können in bestimmten Ausführungsformen auch für C_6 - bis C_{15} -Aryl, wie Phenyl oder Naphthyl stehen, sowie Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest, wie p-Tolyl; Arylalkyl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest, wie Benzyl, Neophyl; oder sie bedeuten Triorganosilyl wie $Si(R^9)_3$ mit R^9 gleich oder verschieden C_1 - bis C_{20} -Alkyl, C_3 - bis C_{10} -Cycloalkyl, C_6 - bis C_{15} -Aryl, beispielsweise Trimethylsilyl, tert.-Butyldimethylsilyl, Triphenylsilyl. Die genannten Reste können selbstverständlich auch teilweise oder vollständig mit Heteroatomen substituiert sein, beispielsweise mit S-, N-, O-, oder mit Halogenatom-haltigen Strukturelementen. Exemplarisch seien für derartige substituierte Reste R^1 bis R^8 die Trifluormethyl-, Pentafluorethyl-, Heptafluorpropyl-, Heptafluorisopropyl-, Pentafluorphenylgruppe genannt.

Bevorzugte Substituenten R^1 und R^8 für verbrückende Y, sowie R^1 , R' , R'' und R^8 für nicht verbrückendes Y sind, unabhängig voneinander, C_1 - bis C_{10} -Alkylgruppen, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, sec.-Butyl, i-Butyl, tert.-Butyl, vorzugsweise einfach Methyl. Besonders bevorzugt ist es, wenn alle Substituenten R^1 , R' , R'' und R^8 für nicht verbrückendes Y gleich sind und für Methyl stehen, und die Substituenten R^1 und R^8 bei verbrückendem Y gleich tert.-Butylgruppen sind.

In bevorzugten Ausführungsformen sind sowohl R^1 , R' , R'' und R^8 für nicht verbrückendes Y gleich Methyl, insbesondere bevorzugt mit Y^1 gleich -O-, gleichbedeutend mit der

Verwendung von 2 Molekülen 2,6-Dimethylphenol als Liganden in Formel (IV). Daneben ist auch die Verwendung von 2,4,6-Trimethylphenol sowie 2,4-Di-tert-Butylphenol erfindungsgemäß bevorzugt.

Die Substituenten R^3 und R^6 können zur Veränderung der Löslichkeit der aus dem erfindungsgemäßen Verfahren resultierenden Metallocenkomplexe (III) und (VI) breit variiert werden, und sind erfindungsgemäß gleich oder verschieden Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Iod, vorzugsweise Chlor, Alkoholate $-OR^{10}$, Thiolate $-SR^{10}$, Amine $-N(R^{10})_2$, $-P(R^{10})_2$, oder $Si(R^9)_3$, mit R^9 und R^{10} , gleich oder verschieden, C_1 - bis C_{10} -Alkyl, C_3 - bis C_{10} -Cycloalkyl, insbesondere auch 3- bis 8-gliedriges Cycloalkyl - das seinerseits ein C_1 - bis C_{10} -Alkylrest, wie Methyl, Ethyl, Propyl tragen kann. Beispiele für derartigen Cycloalkylreste sind Cyclopropyl, Cyclopentyl, vorzugsweise Cyclohexyl, Norbornyl. Ferner können R^9 und R^{10} auch für halogensubstituierte Alkyl- oder Cycloalkylreste stehen, beispielsweise Trifluormethyl-, Pentafluorethyl-, Heptafluorpropyl-, oder Heptafluorisopropyl-.

Der Fachmann wird für die Substituenten R^3 und R^6 Alkyl-, Cycloalkyl- oder aromatische Gruppen wählen, um die Löslichkeit der Metallocenkomplexe in unpolaren Lösungsmitteln zu erhöhen, und er wird polare Substituenten R^3 und R^6 , beispielsweise Halogen, Alkoholate, Thiolate, Amine und dergleichen wählen, um die Löslichkeit der Komplexe in unpolaren Lösungsmitteln zu verringern.

Bevorzugt im letzteren Fall sind R^3 und R^6 gleich Halogene wie Chlor oder Brom, Alkoholate $-OR^{10}$, Thiolate $-SR^{10}$, oder Amine $-N(R^{10})_2$, mit R^{10} gleich Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, tert-Butyl, Cyclopropyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Norbornyl.

Ganz besonders bevorzugt ist R^{10} gleich Methyl. Insbesondere bevorzugt sind R^3 und R^6 in Formel (I) Chlor, Brom, Methoxy, Ethoxy, Isopropoxy, tert-Butyloxy, Cyclopropyloxy oder Cyclohexyloxy.

Durch Variation der Substituenten R^3 und R^6 über einen breiten Bereich wird die Racemoselektivität des Syntheseverfahrens nicht nachteilig beeinflusst wird, so dass durch geeignete Wahl dieser Substituenten entsprechend den gewählten Reaktionsbedingungen gezielt die Ausbeute der Synthese erhöht und verbessert werden kann.

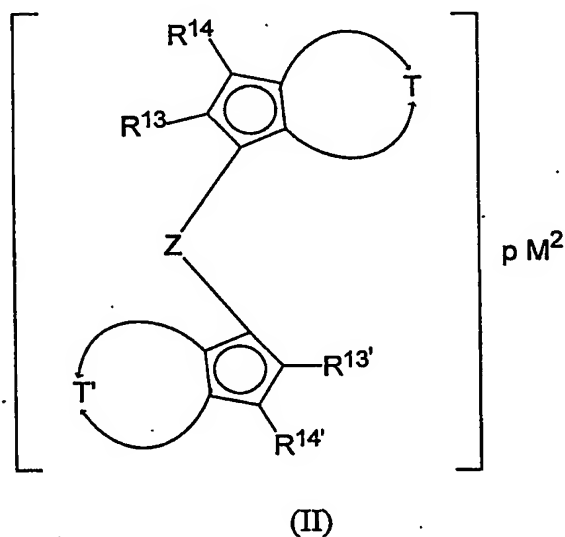
Im Sinne der vorliegenden Erfindung sind, wenn von Phenolaten, Biphenolaten oder Bisphenolaten (oder deren analogen Derivaten) die Rede ist, alle erfindungsgemäß beanspruchten Verbindungen der Formel IV deren analoge Derivate gemeint, also auch diejenigen Verbindungen und Liganden dieser Grundstruktur, die anstelle des Phenol-Sauerstoffs an der Position Y^1 andere Elemente oder Gruppen, wie als Y^1 definiert, aufweisen.

Neben den oben genannten sind bevorzugte Brückenglieder Y und Y^1 in bestimmten Ausführungsformen der Erfindung Methylen $-CH_2-$, $-S-$, $-O-$, $-C(CH_3)_2-$; ganz besonders bevorzugt sind die Y^1 gleich und bedeuten Sauerstoff $-O-$. Besonders bevorzugt sind ferner Biphenolate mit m gleich Null und beide Y^1 gleich Sauerstoff.

Wenn Y nicht verbrückend ist und für zwei Reste R' und R'' steht, sind diese vorzugsweise wie R^1 bis R^8 inklusive der dort als bevorzugt angegebenen Reste definiert. Ferner können R' , R'' mit benachbarten Resten R^4 , R^5 für 4 bis 15 C-Atome aufweisende, gesättigte, teilweise gesättigte oder ungesättigte cyclische Gruppen stehen.

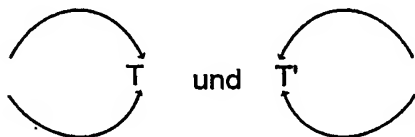
Geeignete Deprotonierungsmittel für die Deprotonierung von (IV) sind beispielsweise N-Butyllithium, tert.-Butyllithium, Natriumhydrid, Kalium-tert.-butoxid, Grignardreagenzien des Magnesiums, Magnesiumverbindungen wie insbesondere Di-n-Butylmagnesium, (n,s)-Dibutylmagnesium oder anderen geeigneten Erdalkali- oder Alkalimetallalkylverbindungen.

Die verbrückten oder nicht-verbrückten Übergangsmetallkomplexe der Formel (I) werden anschließend nach dem Fachmann im allgemeinen bekannten Methoden mit Cyclopentadienylderivaten der Formel (II) umgesetzt:

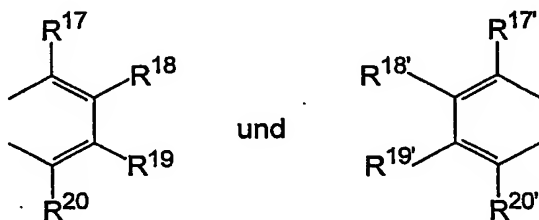


wobei die Substituenten und Indizes wie oben definiert sind.

Als Cyclopentadienylderivate der Formel (II) werden bevorzugt diejenigen verwendet, in welchen



für



stehen und in denen M^2 ein Alkali- oder Erdalkalimetallion ist, insbesondere Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr, oder Ba, wobei $p = 1$ für Be, Mg, Ca, Sr, Ba und $p = 2$ für Li, Na, K, Rb, Cs ist, wobei die Reste R^{17} bis R^{20} und $R^{17'}$ bis $R^{20'}$ die oben angegebene Bedeutung haben.

Als gut geeignet hat sich hierbei folgendes Vorgehen erwiesen, wobei in der Regel im Temperaturbereich von -78 bis 110°C , vorzugsweise zunächst bei ca. 20°C gearbeitet wird und die Reaktion gegebenenfalls durch Kochen am Rückfluss vervollständigt wird.

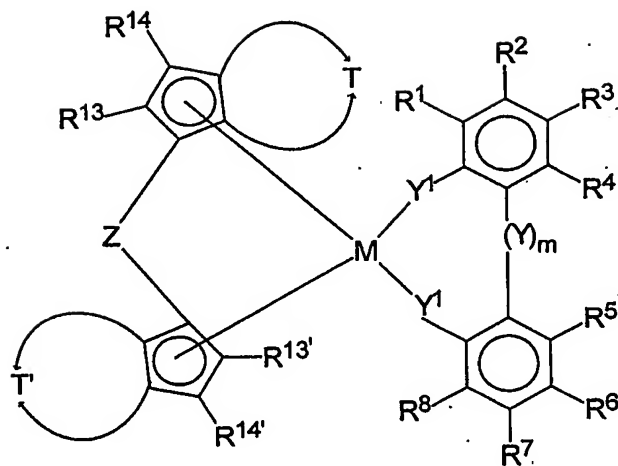
Die Verbindungen der Formel (IV) werden zunächst in einem geeigneten Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch, beispielsweise Toluol oder Tetrahydrofuran (THF) deprotoniert, zum Beispiel mit Natriumhydrid oder n-Butyllithium, und anschließend die Übergangsmetallverbindung, beispielsweise das Halogenid, wie Titan-, Zirkonium- oder Hafniumtetrachlorid, vorteilhaft in Form des bis-THF-Adduktes, oder auch des DME-Adduktes gemäß Formel (V) hinzugegeben. Alternativ kann auch die deprotonierte Verbindung der Formel (IV) zu einer Lösung der Übergangsmetallverbindung zugesetzt werden. Nach erfolgter Umsetzung kann das Produkt (I) in der Regel nach Abtrennung von Salzen durch Auskristallisieren erhalten werden. Bevorzugt ist es jedoch, ohne Isolierung von (I) mit der von Salzen befreiten Umsetzungsmischung weiterzuarbeiten.

Die verbrückten oder nicht-verbrückten Übergangsmetallkomplexe (I) enthalten in der Regel noch 1 bis 4 Äquivalente der Lewis-Base, welche in der Regel über die Syntheseroute eingeschleppt wird. Als derartige Lewisbasen sind beispielsweise zu nennen Ether, wie Diethylether oder Tetrahydrofuran (THF) aber auch Amine wie TMEDA. Es ist aber auch möglich die Übergangsmetallkomplexe (I) Lewis-Basen-frei zu erhalten, beispielsweise durch Trocknung im Vakuum oder Wahl anderer Lösungsmittel bei der Synthese. Derartige Maßnahmen sind dem Fachmann bekannt.

Die Übergangsmetallkomplexe der Formel (I) werden mit Cyclopentadienylderivaten der Formel (II) wie oben ausgeführt umgesetzt, ggf. mit anschließender Erhitzung des erhaltenen Reaktionsgemisches und gegebenenfalls in Gegenwart von Radikalen oder Radikalbildnern, wie im folgenden beschrieben.

Vorzugsweise setzt man Übergangsmetallkomplexe (I) ein, in welchen M Zirkonium bedeutet und die Reste R^1 bis R^8 die oben beschriebene, bevorzugte Bedeutung haben, und in welchen die Y^1 für Sauerstoff stehen. Sehr gut geeignet sind Dichlorozirkonium-bis(2,6-dimethylphenolat), Dichlorozirkonium-bis(2,4,6-trimethylphenolat), Dichlorozirkonium-bis(2,6-dimethyl-4-chlorophenolat), Dichlorozirkonium-bis(2,6-dimethyl-4-bromophenolat), Dichlorozirkonium-bis(2,6-dimethyl-4-methoxyphenolat), Dichlorozirkonium-bis(2,6-dimethyl-4-ethoxyphenolat), Dichlorozirkonium-bis(2,6-dimethyl-4-tert-butoxyphenolat), Dichlorozirkonium-bis(2,4-di-tert-butylphenolat), Dichlorozirkonium-bis(3,5-di-tert-butylphenolat), Dichlorozirkonium-3,3'-di-tert.-butyl-5,5'-di-methoxy-1,1'-bi-2-phenolat, Dichlorozirkonium-3,3'-di-tert.-butyl-5,5'-di-ethoxy-1,1'-bi-2-phenolat, Dichlorozirkonium-3,3'-di-tert.-butyl-5,5'-di-propyloxy-1,1'-bi-2-phenolat, Dichlorozirkonium-3,3'-di-tert.-butyl-5,5'-di-methylthio-1,1'-bi-2-phenolat, Dichlorozirkonium-3,3'-di-tert.-butyl-5,5'-di-ethylthio-1,1'-bi-2-phenolat, Dichlorozirkonium-3,3'-di-tert.-butyl-5,5'-di-propylthio-1,1'-bi-2-phenolat, deren Lösungsmitteladdukte und die in den Beispielen genannten Zirkoniumbisphenolat und Zirkoniumbiphenolatverbindungen.

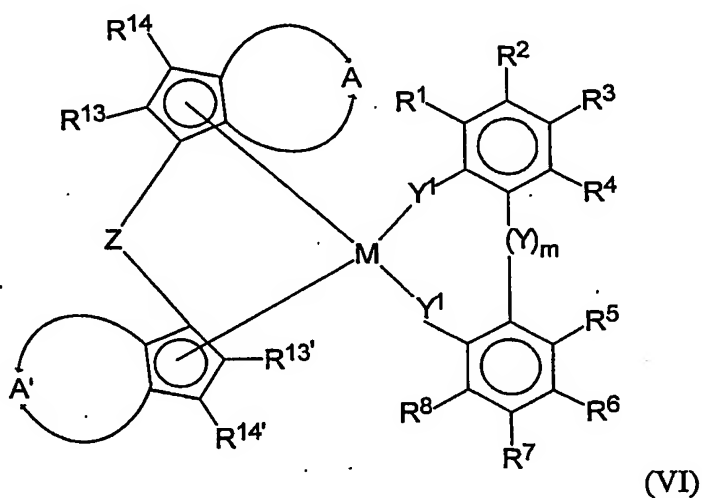
Die erfindungsgemäße Umsetzung von Verbindungen der Formel (I) mit Cyclopentadienylderivaten der Formel (II) nach dem erfindungsgemäßen Verfahren führt zunächst in bekannter Weise zu Übergangsmetallkomplexen der Formel (III)



(III)

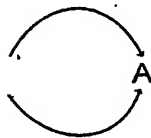
in der alle Substituenten wie oben definiert sind, einschließlich der bevorzugten Substituenten.

In einem weiteren Verfahrensschritt werden die Komplexe der Formel (III) in Gegenwart eines geeigneten Katalysators zumindest teilweise hydriert, wobei hydrierte oder teilhydrierte, racemische ansa-Metallocenkomplexe der Formel (VI) erhalten werden:

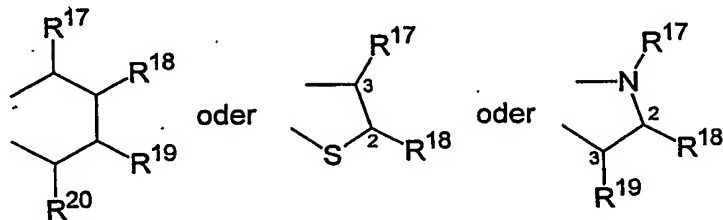


(VI)

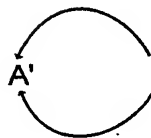
in der die Substituenten und Indizes die oben genannten, insbesondere die bevorzugten Bedeutung haben, sowie:



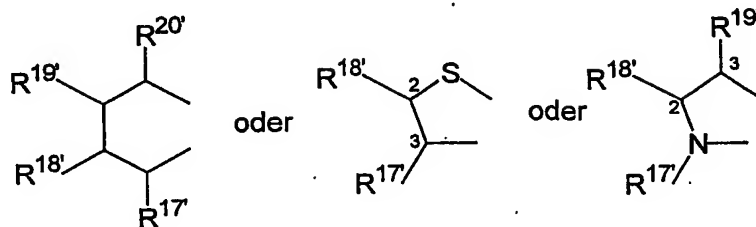
für eine zweibindige Gruppe wie



steht und



für eine zweibindige Gruppe wie



steht, mit:

$R^{13}, R^{13'}, R^{14}, R^{14'}$

gleich oder verschieden Wasserstoff, Halogen, C_1 - bis C_{20} -

Alkyl, 3- bis 8-gliedriges Cycloalkyl – das seinerseits ein C_1 - bis C_{10} -Alkyl als Rest tragen kann –, C_6 - bis C_{15} -Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im

Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest, Arylalkyl mit 1 bis 10 C-Atomen in Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest, $-OR^{10}$, $-SR^{10}$, $-N(R^{10})_2$, $-P(R^{10})_2$, oder $Si(R^9)_3$, und

Z für eine Gruppe $-[Q(R^{15})(R^{16})]_q$ steht, worin

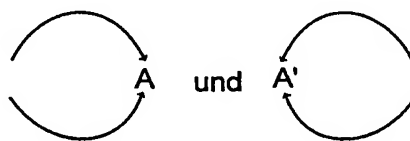
Q gleich oder verschieden sein kann und für Silizium, Germanium, Zinn oder Kohlenstoff,

R^{15} , R^{16} für Wasserstoff, C_1 - bis C_{10} -Alkyl, C_3 - bis C_{10} -Cycloalkyl oder C_6 - bis C_{15} -Aryl, und

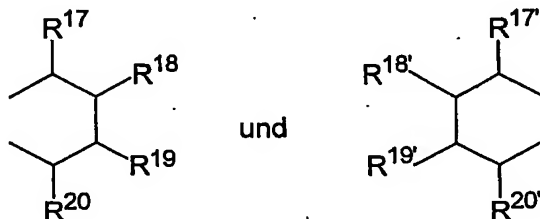
q für die Zahlen 1, 2, 3 oder 4 steht;

$R^{17}-R^{20}$, $R^{17'}-R^{20'}$ gleich oder verschieden Wasserstoff, C_1 - bis C_{20} -Alkyl, 3- bis 8-gliedriges Cycloalkyl, – das seinerseits ein C_1 - bis C_{10} -Alkyl als Substituent tragen kann –, C_6 - bis C_{15} -Aryl oder Arylalkyl sind, wobei benachbarte Reste gemeinsam für 4 bis 15 C-Atome aufweisende cyclische Gruppen stehen können, oder $Si(R^{11})_3$.

Besonders bevorzugt stehen



für



mit $R^{17}-R^{20}$, $R^{17'}-R^{20'}$ vorzugsweise, gleich oder verschieden, Wasserstoff, C_1 - bis C_{10} -Alkyl, wobei benachbarte Reste gemeinsam für 4 bis 15 C-Atome aufweisende cyclische Gruppen stehen können.

Die Hydrierung kann homogenkatalytisch oder heterogenkatalytisch durchgeführt werden, vorzugsweise heterogenkatalytisch. Geeignete Katalysatoren sind Pt, Pd, Rh, Ru, Os, sowie Nickel, Raney-Nickel, deren Oxide, Salze oder Komplexe, Mischungen davon, ggf. auf geeigneten Katalysatorträgern. Besonders bevorzugt ist die heterogenkatalytische Hydrierung in Gegenwart von Palladiumkatalysatoren, insbesondere Palladium auf Kohle bzw. Aktivkohle.

Weitere Beispiele für erfindungsgemäß geeignete Hydrierkatalysatoren sind Palladium auf Bariumsulfat, Palladium auf Aluminiumoxid, Palladiumschwarz, Palladiumschwamm, Platinoxid, Platinschwarz, Platinschwamm, Platindioxid, etc.

Als Hydrierkatalysatoren kommen prinzipiell solche Verbindungen oder Elemente in Frage, die unter angewendeten Hydrierbedingungen das Lösungsmittel nicht oder nur teilweise hydrieren.

Die katalytische Hydrierung wird vorzugsweise im Temperaturbereich von 0°C bis 150°C durchgeführt, insbesondere im Bereich von 15°C bis 100°C . Die verwendeten Reaktionslösungsmittel sind geeignete hydrierungsstabile Lösungsmittel, besonders bevorzugt halogenfreie Lösungsmittel. Geeignet hierzu sind aromatische Lösungsmittel wie Benzol, Toluol, Xylol (als Isomerengemisch), o-Xylol, m-Xylol, p-Xylol, Mesitylen, Tetralin, Anisol, Cumol, 1,2-Diethylbenzol, 1,3-Diethylbenzol, 1,4-Diethylbenzol, 1-Ethyl-2-Methylbenzol, 1-Ethyl-3-Methylbenzol, 1-Ethyl-4-Methylbenzol. Bevorzugt sind Anisol, Toluol, Benzol, Xylole (als Gemisch oder Reinstoff) und Tetralin.

Weitere geeignete Lösungsmittel sind aromatische oder aliphatische Ether wie Anisol, Ethylphenylether, Isopropylphenylether, Diethylether, Di-n-butylether, tert-Butylmethylether, Tetrahydrofuran, Dioxan und Dimethoxyethan (DME). Daneben können auch Ester, aliphatische oder aromatische Carbonsäuren als Lösungsmittel eingesetzt werden, beispielsweise Essigsäureethylester und Buttersäurepropylester.

Ferner können auch halogenierte Lösungsmittel wie beispielsweise Dichlormethan verwendet werden. Bevorzugt ist jedoch die Verwendung nicht-halogener Lösungsmittel, da die Verwendung halogener Lösungsmittel nur unter Einhaltung strenger Sicherheits- und Umweltauflagen in größeren Mengen möglich ist. Außerdem können in chlorierten Lösungsmitteln nur schwach aktivierende Hydrierkatalysatoren wie Platinschwarz oder Platindioxid verwendet werden, um die Halogenierungsreaktionen zu vermeiden. Die Halogenierungsreaktionen führen zur Zersetzung des Produkts und zu Korrosionsproblemen in den verwendeten Apparaturen.

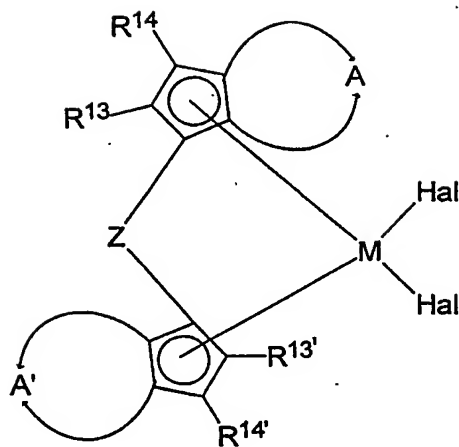
Die heterogen katalytische Hydrierung nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erfolgt in der Regel in entsprechenden Druckbehältern, sogenannten Autoklaven, welche mit einem Überdruck an Wasserstoffgas (H_2) beaufschlagt werden. Geeignete Wasserstoffdruckbereiche liegen im Bereich von bis zu 100 bar, vorzugsweise bis zu 30 bar, insbesondere bevorzugt bis zu 20 bar.

Die erfindungsgemäßen hydrierten oder teilhydrierten, racemischen Metallocenkomplexe der allgemeinen Formel (VI), lassen sich direkt als Katalysatoren oder als Bestandteil von Katalysatoren für die Polymerisation von olefinisch ungesättigten Verbindungen oder als Reagenzien oder Katalysatoren in der stereoselektiven Synthese verwenden, oder im allgemeinen weiter modifizieren.

Insbesondere können beispielsweise die Phenolat- bzw. Biphenolatliganden in dem Komplex (VI) einzeln oder gemeinsam durch Substitution abgespalten und gegebenenfalls wiederverwendet werden. Geeignete Abspaltungs-(Substitutions-)methoden sind die Umsetzung der racemischen Metallocenkomplexe, der allgemeinen Formel (VI) mit SOCl_2 , Siliziumtetrachlorid, Methylaluminiumdichlorid, Dimethylaluminiumchlorid, Aluminiumtrichlorid, Dialkylaluminiumchloride, Aluminiumsesquichloride, besonders bevorzugt Ethylaluminiumdichlorid, oder einer Brönsted-Säure wie Halogenwasserstoff, also HF, HBr, HI, vorzugsweise HCl, welche in der Regel in Substanz oder als Lösung in Wasser oder organischen Lösungsmitteln wie Diethylether, THF angewandt wird. Gut geeignete Lösungsmittel sind aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Pentan, Hexan, Heptan, aromatische Kohlenwasserstoffe wie Toluol, ortho-, meta- oder para-Xylol oder Isopropylbenzol (Cumol), Ether, wie Tetrahydrofuran (THF), Diethylether, Methyl-tert-Butylether oder Dimethoxyethan (DME), Amine wie Diisopropylamin, Tetramethylethandiamin (TMEDA) oder Pyridin.

Auch geeignet sind Lewis-Base-haltige Lösungsmittelgemische aus Kohlenwasserstoffen und Ethern oder Aminen oder beidem, beispielsweise solche aus Toluol und THF, Toluol und DME oder Toluol und TMEDA, wobei die Lewis-Base im allgemein in einer Menge von 0,01–50 mol-%, vorzugsweise 0,1–10 mol-%, bezogen auf das Lösungsmittelgemisch, vorliegt. Besonders gut eignen sich Carbonsäurehalogenide wie Acetylchlorid, Phenylacetylchlorid, 2-Thiophenacetylchlorid, Trichloracetylchlorid, Trimethylacetylchlorid, O-Acetylmandelsäurechlorid, 1,3,5-Benzenetricarboxylicacidchlorid, 2,6-Pyridincarbonsäurechlorid, tert-Butylacetylchlorid, Chloroacetylchlorid, 4-Chlorobenzol-acetylchlorid, Dichloroacetylchlorid, 3-Methoxyphenylacetylchlorid, Acetylbromid, Bromoacetylbromid, Acetylfluorid, Benzoylfluorid, als "Abspaltungsreagenz", wobei diese in der Regel in den o.g. Lösungsmittel oder auch in Substanz verwendet werden.

Hierbei entsteht üblicherweise das der Formel (VI) analoge Mono- oder Dihalogenid der Formel (VIa)



(VIa)

mit Hal gleich Fluor, Chlor, Brom oder Iod.

Bevorzugte nach dem erfindungsgemäßen Verfahren herstellbare Metallocene der Formel VIa sind, ohne darauf beschränkt zu sein:

rac-Dimethylsilandiylbis(4,5,6,7-tetrahydroindenyl)zirkoniumdichlorid,

rac-Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4,5,6,7-tetrahydroindenyl)zirkoniumdichlorid.

rac-Dimethylsilandiylbis(2-4,5,6,7-tetrahydromethylindenyl)zirkoniumdibromid,

rac-Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-phenyl-4,5,6,7-tetrahydroindenyl)zirkoniumdichlorid,

rac-Dimethylsilandiylbis[2-methyl-4-(1-naphthyl)-4,5,6,7-tetrahydroindenyl]zirkoniumdichlorid,

rac-Dimethylsilandiylbis[2-methyl-4-(1-naphthyl)-4,5,6,7-tetrahydroindenyl]hafniumdichlorid,

rac-Dimethylsilandiylbis(2-methyl-6,7-dihydro-4,5-benzoindenyl)zirkoniumdichlorid,

rac-Dimethylsilandiylbis(4,5,6,7-tetrahydro-4,5-benzoindenyl)zirkoniumdichlorid,

rac-Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4,6-diisopropyl-4,5,6,7-tetrahydroindenyl)zirkoniumdichlorid,

rac-Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4,6-diisopropyl-4,5,6,7-tetrahydroindenyl)zirkoniumdifluorid,

rac-Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4,5,6,7-tetrahydroindenyl)zirkoniumdichlorid,

rac-Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-phenyl-4,5,6,7-tetrahydroindenyl)zirkoniumdichlorid,

rac-Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-phenyl-4,5,6,7-tetrahydroindenyl)hafniumdichlorid,

rac-Dimethylsilandiylbis[2-ethyl-4-(1-naphthyl)-4,5,6,7-tetrahydroindenyl]zirkoniumdichlorid,

rac-Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-6,7-dihydro-4,5-benzindenyl)zirkoniumdichlorid,

rac-Dimethylsilandiylbis(4,5-benzo-4,5,6,7-tetrahydroindenyl)zirkoniumdichlorid,

rac-Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4,6-diisopropyl-4,5,6,7-tetrahydroindenyl)zirkoniumdichlorid,

rac-Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4,6-dimethyl-4,5,6,7-tetrahydroindenyl)zirkoniumdichlorid,

rac-Dimethylsilandiylbis(2,4,6-trimethyl-4,5,6,7-tetrahydroindenyl)hafniumdichlorid,

rac-Isopropylidenbis(4,5,6,7-tetrahydroindenyl)zirkoniumdichlorid

rac-Ethandiylbis(4,5,6,7-tetrahydroindenyl)zirkoniumdifluorid,

rac-Ethandiylbis(4,5,6,7-tetrahydroindenyl)zirkoniumdichlorid,

rac-Ethandiylbis(4,5,6,7-tetrahydroindenyl)zirkoniumdibromid,

rac-Ethandiylbis(2-methyl-4,5,6,7-tetrahydroindenyl)zirkoniumdichlorid,

rac-Ethandiylbis(2-ethyl-4,5,6,7-tetrahydroindenyl)zirkoniumdichlorid,

rac-Ethandiylbis(2-ethyl-4,6-diisopropyl-4,5,6,7-tetrahydroindenyl)zirkoniumdichlorid,

rac-Ethandiylbis(2-methyl-6,7-dihydro-4,5-benzindenyl)zirkoniumdichlorid,

rac-Ethandiylbis(2-ethyl-6,7-dihydro-4,5-benzindenyl)zirkoniumdichlorid,

rac-Ethandiylbis(2-ethyl-4,5,6,7-tetrahydroindenyl)zirkoniumdichlorid,

rac-Ethandiylbis(2-ethyl-4-phenyl-4,5,6,7-tetrahydroindenyl)zirkoniumdichlorid,

rac-Ethandiylbis(2-ethyl-4-phenyl-4,5,6,7-tetrahydroindenyl)hafniumdichlorid,

rac-Ethandiylbis[2-ethyl-4-(1-naphthyl)-4,5,6,7-tetrahydroindenyl]zirkoniumdichlorid,

sowie die in den Beispielen genannten Verbindungen.

Ein weiteres gut geeignetes Substitutionsverfahren ist die Umsetzung der hydrierten oder teilhydrierten, racemischen Metallocenkomplexe der allgemeinen Formel (VI) mit Organo-Aluminiumverbindungen wie Tri-C₁-bis C₁₀-Alkylaluminium, also Trimethylaluminium, Triethylaluminium, Tri-n-butylaluminium, Tri-iso-butylaluminium. Hierbei entsteht nach derzeitigem Kenntnisstand im allgemeinen die zu (VI) analoge Organo-Verbindung (organische Reste anstelle des Bi(s)phenolats, z.B. C₁- bis C₁₀-Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Butyl, i-Butyl) und beispielsweise das Organo-Aluminiumbinaphtholat.

Bei den Spaltungsreaktionen werden die Komponenten üblicherweise im stöchiometrischen Verhältnis eingesetzt, davon abhängig, ob ein mono- oder disubstituiertes Produkt erhalten werden soll.

In besonders bevorzugten Ausführungsformen wird nach dem erfindungsgemäßen Verfahren rac-Ethandiylobis(4,5,6,7-tetrahydroindenyl)zirkoniumdichlorid hergestellt, indem eine Dihalogenzirkoniumbis(2,4,6-trimethylphenolat)-Verbindung bzw. eine Dihalogenzirkoniumbis(2,6-dimethylphenolat)-Verbindung oder eine Dihalogenzirkonium-bis(2,4-di-tert.-butylphenolat)-Verbindung mit Ethan-1,2-diyl-bisindenyl-dilithium zu Ethandiylobis(indenyl)zirkoniumbis(2,4,6-trimethylphenolat) bzw. Ethandiylobis(indenyl)zirkoniumbis(2,4-dimethylphenolat) oder Ethandiylobis(indenyl)zirkoniumbis(2,4-di-tert.-butylphenolat)-umgesetzt wird, welches nachfolgend zu Ethandiylobis(4,5,6,7-tetrahydroindenyl)zirkoniumbis(2,4,6-trimethylphenolat) bzw. Ethandiylobis(4,5,6,7-tetrahydroindenyl)zirkoniumbis(2,4-dimethylphenolat) oder Ethandiylobis(4,5,6,7-tetrahydroindenyl)zirkoniumbis(2,4-di-tert.-butylphenolat) hydriert wird, und anschließende Substitution der Phenolate.

Das erfindungsgemäße Verfahren zeichnet sich dadurch aus, dass es sehr selektiv die rac-Form der Metallocenkomplexe (III), wie auch die daraus gewinnbaren hydrierten oder teilhydrierten Komplexe (VI) und die daraus gewinnbaren entsprechenden Dihalogenide (VIa) und analoge Verbindungen zugänglich macht.

Nach dem vorliegenden erfindungsgemäßen Verfahren sind die hydrierten oder teilhydrierten, racemischen Metallocenkomplexe (VI) und Folgeverbindungen selektiv und in hohen Ausbeuten zugänglich. Darüber hinaus ermöglicht das erfindungsgemäße Verfahren eine einfache Steuerung der Löslichkeit der resultierenden Produkte über die Wahl geeigneter Substituenten am Phenolat- bzw. Bi-Phenolatliganden, wodurch die Isolierung der Produkte erleichtert und die Ausbeuten des Syntheseverfahrens gesteigert werden. Ferner kann durch die gute Löslichkeit der zu hydrierenden Komplexe (III) in unpolaren Lösungsmitteln in konzentrierten Lösungen gearbeitet werden, wodurch die Wirtschaftlichkeit und Effizienz der beschriebenen Synthese im Vergleich zu den Verfahren des Standes der Technik deutlich verbessert wird.

Ein weiterer wesentlicher Vorteil ist, dass das erfindungsgemäße Verfahren racemoselektiv in einem sogenannten Eintopfverfahren durchgeführt werden kann. Eintopfverfahren wird vorliegend so verstanden, dass nach den einzelnen Verfahrensschritten keine Zwischenverbindungen eigens isoliert werden. Die weitere Umsetzung kann direkt mit den Umsetzungsproduktmischungen des vorangegangenen Schrittes erfolgen.

Die erfindungsgemäßen hydrierten oder teilhydrierten racemischen Metallocenkomplexe, insbesondere jene der allgemeinen Formel (VI) oder auch ihre, beispielsweise durch Substitution der (Bi-)Phenolatliganden zugänglichen, bereits beschriebenen Derivate der Formel (VIa) lassen sich als Katalysatoren oder in Katalysatorsystemen für die Polymerisation von olefinisch ungesättigten Verbindungen, wie Ethylen, Propylen, 1-Buten, 1-Hexen, 1-Octen, Styrol, verwenden. Besonders vorteilhaft kommen sie zur Geltung bei der stereoselektiven Polymerisation von prochiralen, olefinisch ungesättigten Verbindungen, wie Propylen, Styrol. Geeignete Katalysatoren oder Katalysatorsysteme, in welchen die erfindungsgemäßen racemischen Metallocenkomplexe als "Metallocenkomponente" fungieren können, werden üblicherweise mittels metalloceniumionenbildenden Verbindungen enthalten, wie beispielsweise in EP-A-0 700 935, Seite 7, Zeile 34 bis Seite 8, Zeile 21 und

Formeln (IV) und (V) dort beschrieben. Weitere metalloceniumionenbildende Verbindungen sind Alumoxan $(\text{RAlO})_n$ wie Methylaluminoxan, oder auch Boraktivatoren.

Die erfindungsgemäßen racemischen Metallocenkomplexe, insbesondere jene der allgemeinen Formel (VI) oder ihre, beispielsweise durch Abspaltung der (Bi-)Phenolatliganden zugänglichen, bereits beschriebenen Derivate der Formel (VIa) lassen sich weiterhin als Reagenzien oder als Katalysatoren oder in Katalysatorsystemen in der stereoselektiven, insbesondere organischen Synthese verwenden. Beispielsweise seien genannt die stereoselektive Reduktionen oder stereoselektiven Alkylierungen von C=C-Doppelbindungen oder C=O-, C=N-Doppelbindungen.

Beispiele

Allgemeine Angaben: Die Herstellung und Handhabung der metallorganischen Verbindungen erfolgte unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit unter Argon-Schutzgas (Schlenk-Technik bzw. Glove-Box). Alle benötigten Lösungsmittel wurden vor Gebrauch mit Argon gespült und über Molsieb absolutiert.

Die in den Beispielen verwendeten Lösungsmittel und Reagenzien wurden kommerziell erhalten, beispielsweise von:

Toluol	p.A., Merck;
THF	99,9 % wasserfrei, von Acros;
N-Butyllithium	20 Gew.-% in Toluol, von Chemmetall;
Biphenol	99 %+, von Aldrich
ZrCl ₄	98 %, von Cezus Chemie;
2,4,6-Trimethylphenol	97 %, von Aldrich.

Die Herstellung der verbrückten Bisindenylliganden erfolgte nach den dem Fachmann aus dem Stand der Technik bekannten üblichen Verfahren, zum Teil sind die verwendeten Bisindenyle auch kommerziell erhältliche Verbindungen. Die verwendete BuLi-Lösung hatte eine Konzentration von etwa 20 Gew.-% Butyllithium in Toluol (ca. 2,6 molar).

Beispiel 1A

Herstellung von Ethandiylbis(4,5,6,7-tetrahydro-indenyl)zirkoniumbis(2,4,6-trimethylphenolat).

a) Herstellung von ZrCl₄(DME)

In einem trockenen, Inertgas gespülten 500 ml Dreihalsrundkolben, ausgestattet mit einem Magnetrührstab, einem Tropftrichter und Vakuumanschluss mit Hahn, wurden 10,6 g (45,47 mmol) Zirkoniumtetrachlorid in 50 g Toluol suspendiert. Die Suspension wurde auf ungefähr 4° C im Eisbad abgekühlt, wonach während 15 Minuten 4,2 g DME langsam über den Tropftrichter zugesetzt wurden. Die Suspension ließ man auf Raumtemperatur erwärmen und eine weitere Stunde rühren.

b) Herstellung von $\text{Li}(2,4,6\text{-Me}_3\text{-C}_6\text{H}_2\text{O})$

In einen trockenen, Inertgas gespülten 500 ml Dreihalsrundkolben, ausgestattet mit Magnetrührstab, Tropftrichter und Vakuumanschluss mit Hahn wurden 12,8 g (91 mmol) 2,4,6-Trimethylphenol in 50 g Toluol und 8,4 g DME gelöst. Die Lösung wurde auf ungefähr 4° C im Eisbad abgekühlt, wonach man während 15 Minuten 28,3 g einer BuLi-Lösung (20 Gew.-%) über den Tropftrichter zusetzte. Nach Vervollständigung des Zusatzes ließ man die Lösung auf Raumtemperatur kommen und eine weitere Stunde bei Raumtemperatur rühren.

c) Herstellung von $(\text{DME})\text{Cl}_2\text{Zr}(2,4,6\text{-C}_6\text{H}_2\text{O})_2$

Die Lösung aus Schritt b) wurde innerhalb mehrerer Minuten unter Stickstoff über eine Kanüle zu der Suspension von Schritt a) bei Raumtemperatur zugesetzt. Zurückbleibende Reste von Lithiumphenolat in dem Rundkolben wurden mit 10 ml Toluol ausgewaschen.

d) Herstellung von Ethan-1,2-diyl-bisindenyl-dilithium

In einen trockenen, Inertgas gespülten 1000 ml Dreihalsrundkolben, ausgestattet mit Magnetrührstab, Tropftrichter und Vakuumanschluss mit Hahn wurden 9,80 g (37,9 mmol) Bisindenyl-1,2-Ethandiyl in 50 g Toluol und 8,4 g DME gelöst. Bei Raumtemperatur wurden 25,6 g einer BuLi-Lösung (20 Gew.-%) langsam innerhalb von 20 Minuten zugetropft. Die entstehende Suspension wurde weitere 2,5 Stunden bei Raumtemperatur gerührt.

e) Herstellung von Ethandiylbis(indenyl)zirkoniumbis(2,4,6-trimethylphenolat)

Die Suspension aus Schritt c) wurde über eine Kanüle unter Stickstoff zu der Suspension von Schritt d) zugesetzt. Zurückbleibende Reste wurden mit 10 ml Toluol aus dem Rundkolben ausgespült. Die kombinierte Suspension wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und anschließend auf 60° C erwärmt und über eine Kanüle unter Stickstoff auf eine Inertgasgasgespülte Glasfilterfritte Nr. 4 aufgebracht. Die Suspension wurde in einem 1000 ml Rundkolben mit Hahn abfiltriert und der Filterkuchen wurde mit 10 g Toluol gewaschen.

f) Synthese von Ethandiylbis(4,5,6,7-tetrahydroindenyl)zirkoniumbis(2,4,6-trimethylphenolat) durch Hydrierung

Die in Schritt e) erhaltene Lösung wurde unter Stickstoff in einen 1000 ml Autoklaven mit Wasserstoffanschluss überführt. Zu dieser Lösung wurden 2,3 g Palladium auf Kohle und 2,8 g NHEt_2 zugesetzt. Der Rührer wurde gestartet und der Reaktor wurde dreimal mit Stickstoff und anschließend dreimal mit Wasserstoff gespült. Der Reaktor wurde auf 60° C erhitzt und unter 20 bar H_2 gesetzt. Nach zwei Stunden hatte sich der Druck auf etwa 17 bar verringert und wurde wieder auf 20 bar erhöht. Nach 4,5 Stunden verringerte sich der Druck auf 19 bar und wurde wiederum auf 20 bar gesetzt. Das Rühren und Heizen wurde gestoppt, und man ließ den Reaktor über Nacht stehen. Nach 12 Stunden hatte sich der Wasserstoffdruck auf 17 bar verringert und wurde wiederum auf 20 bar erhöht. Das NMR zeigte eine nicht vollständige Reaktion an. 2,5 Mol-% Pd/C wurden als Suspension in 30 g Toluol zugesetzt. Der Reaktor wurde wiederum auf 60° C für vier Stunden aufgeheizt, wobei kein Wasserstoff verbraucht wurde. 10,9 Mol-% Pd/C wurden als Suspension in 50 g Toluol zugesetzt. Nach 19 Stunden ohne Rühren und Heizen verringerte sich der Wasserstoffdruck auf 18 bar. Der Reaktor wurde wiederum auf 60° C aufgeheizt und nach 2,5 Stunden auf Raumtemperatur abgekühlt. Die resultierende Suspension wurde filtriert. Das Filtrat wies eine Masse von 353 g auf. Das ^1H -NMR zeigte die vollständige Hydrierung der Ausgangsverbindung zum Zielkomplex.

Das Filtrat wurde anschließend in zwei Teile aufgeteilt. Teil zwei hatte eine Masse von 172,5 g und enthielt ungefähr 20 mmol des hydrierten Zielkomplexes Ethandiylbis(4,5,6,7-tetrahydroindenyl)zirkoniumbis(2,4,6-trimethylphenolat).

Beispiel 1B

Herstellung von Ethandiylbis(4,5,6,7-tetrahydro-indenyl)zirkoniumdichlorid

Zu 172,5 g der in Beispiel 1A erhaltenen Lösung wurden 3,5 g Acetylchlorid in 10 g Toluol langsam bei Raumtemperatur über einen Tropftrichter zugesetzt. Während des Zusatzes dieser Lösung bildete sich ein Niederschlag. Danach ließ man fünf Stunden bei Raumtemperatur stehen. Anschließend wurden 0,8 g Acetylchlorid in 5 g Toluol über den Tropftrichter zugesetzt. Das ^1H -NMR zeigte keine Resonanz, die dem Ausgangskomplex (Biphenolat) zugeordnet werden konnte. Man ließ die Suspension über Nacht stehen und filterte anschließend. Der weiße Filterkuchen wurde im Vakuum getrocknet und zeigte eine Masse von 3 g. Das ^1H -NMR zeigte rein racemischen Ethandiylbis(4,5,6,7-tetrahydro-indenyl)zirkoniumdichlorid -Komplex. Die Gesamtausbeute beträgt etwa 35 %. Das Filtrat hat eine Masse von 188,7 g.

Das Hydrat wurde anschließend auf 21,7 g aufkonzentriert, wobei sich eine geringe Menge von Niederschlag bildete. Kleine Mengen Heptan wurden zugesetzt, wobei sich jedoch kein weiterer Niederschlag bildete. Die Gesamtausbeute aus Beispiel 1A plus Beispiel 1B: 35 %.

Beispiel 2:

Verbesserte Herstellung von Ethandiylbis(4,5,6,7-tetrahydro-indenyl)zirkoniumbis(2,4,6-trimethylphenolat) und Ethandiylbis(4,5,6,7-tetrahydro-indenyl)zirkoniumdichlorid

a) Herstellung von $\text{ZrCl}_4(\text{THF})_2$

In einen trockenen, Inertgas gespülten 500 ml Dreihalsrundkolben, ausgestattet mit Magnetührstab, Tropftrichter und Vakuumanschluss mit Hahn wurden 10,6 g (45,47 mmol) ZrCl_4 in 50 g Toluol suspendiert. Die Suspension wurde auf ungefähr 4°C im Eisbad abgekühlt, wonach während 15 Minuten 6,9 g THF langsam über den Tropftrichter zugesetzt wurden. Die Suspension ließ man auf Raumtemperatur erwärmen und rührte 40 Minuten lang weiter.

b) Herstellung von $\text{Li}(2,4,6\text{-Me}_3\text{-C}_6\text{H}_2\text{O})$

In einen trockenen, Inertgas gespülten 500 ml Dreihalsrundkolben, ausgestattet mit Magnetührstab, Tropftrichter und Vakuumanschluss mit Hahn wurden 12,8 g 2,4,6-Trimethylphenol (91 mmol) in 50 g Toluol und 6,6 g THF gelöst. Die Lösung wurde auf ungefähr 4°C im Eisbad abgekühlt und anschließend wurden während 15 Minuten tropfenweise 28,3 g einer 20 Gew.-%igen BuLi-Lösung über den Tropftrichter zugesetzt. Nach Vervollverständigung des Zusatzes ließ man auf Raumtemperatur erwärmen und rührte weitere 40 Minuten.

c) Herstellung von $(\text{THF})_2\text{Cl}_2\text{Zr}(2,4,6\text{-C}_6\text{H}_2\text{O})_2$

Die Lösung aus Schritt b) wurde unter Stickstoff über eine Kanüle zu der Suspension aus Schritt a) bei Raumtemperatur während mehrerer Minuten zugesetzt und die resultierende Suspension wurde weitere 2,5 Stunden bei Raumtemperatur gerührt.

d) Herstellung von Ethan-1,2-diyl-bisindenyl-dilithium

In einen trockenen Inertgas gespülten 1000 ml Dreihalsrundkolben, ausgestattet mit einem Magnetührstab, einem Tropftrichter und Vakuumanschluss mit Hahn wurden 9,8 g (37,9 mmol) Bisindenyl-1,2-ethandiyl in 50 g Toluol und 3,9 g THF gelöst. Bei Raumtemperatur wurden 25,6 g einer 20 Gew.-%igen BuLi-Lösung langsam während 20 Minuten zugetropft. Die Suspension wurde weitere 2,5 Stunden bei Raumtemperatur gerührt.

e) Herstellung Ethandiylbis(indenyl)zirkoniumbis(2,4,6-trimethylphenolat)

Die im Schritt c) enthaltene Suspension wurde unter Stickstoff über eine Kanüle zu der Suspension des Schrittes d) zugesetzt. Die Suspension wurde 48 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend unter Stickstoff über eine Kanüle auf eine Inertgas gespülte Glasfilterfritte Nr. 4 verbracht. Die Suspension wurde in einen 1000 ml Rundkolben mit Hahn filtriert.

f) Synthese von Ethandiylbis(4,5,6,7-tetrahydroindenyl)zirkoniumbis(2,4,6-trimethylphenolat) durch Hydrierung

Die im Schritt e) erhaltene Suspension wurde unter Stickstoff in einen 1000 ml Autoklaven mit Wasserstoffanschluss überführt. Zu dieser Lösung wurden 2,3 g Palladium auf Kohle und 7,7 g Triethylamin zugesetzt. Der Rührer wurde gestartet und der Reaktor wurde dreimal mit Stickstoff und anschließend dreimal mit Wasserstoff gespült. Der Reaktor wurde auf 80° C erhitzt und anschließend unter 20 bar Wasserstoffdruck gesetzt. Nach 2,5 Stunden war der Druck auf ungefähr 17,5 bar abgefallen. Ein NMR-Spektrum zeigte die vollständige Hydrierung der Ausgangsverbindung. Rühren und Heizen wurden beendet, und der Reaktor wurde auf Raumtemperatur innerhalb von vier Stunden abgekühlt. Die Suspension wurde zur Abtrennung des Hydrierkatalysators über einen Seitz-Filter filtriert. Das Filtrat hat eine Masse von 290 g und wurde bei 50° C und 150 – 200 mbar aufkonzentriert auf 131,5 g.

g) Herstellung von Ethandiylbis(4,5,6,7-tetrahydroindenyl)zirkoniumdichlorid

Die im Schritt f) erhaltene Lösung wurde mit 7,5 g Acetylchlorid in 50 g Toluol tropfenweise bei Raumtemperatur über einen Tropftrichter versetzt. Während des Zusatzes dieser Lösung bildete sich ein Niederschlag. Nach vollständigem Zusatz der Acetylchloridlösung ließ man die Suspension vier Stunden bei Raumtemperatur stehen. Während dieser Zeit bildete sich ein dichter Niederschlag. Die Reaktionsmischung wurde auf 30° C erwärmt, ohne dass sich der Niederschlag auflöste. Die Reaktionsmischung wurde weitere 48 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurden 30 g Heptan zu der Lösung zugesetzt. Der sich

dabei bildende Niederschlag wurde abfiltriert und dreimal mit 20 g Heptan und einmal mit 10 g Heptan gewaschen. Der Niederschlag wurde im Vakuum mehrere Stunden lang getrocknet und hatte eine Endmasse von 8,3 g. Ein ^1H -NMR-Spektrum zeigte, dass der abfiltrierte Niederschlag aus reinem rac-Ethandiylbis(4,5,6,7-tetrahydroindenyl)zirkoniumdichlorid bestand. Gesamtausbeute: 50 % (bezogen auf Ligandmenge).

Beispiel 3

Synthese von Ethandiylbis(4,5,6,7-tetrahydroindenyl)zirkoniumbis(2,4,6-trimethylphenolat) und Ethandiylbis(4,5,6,7-tetrahydroindenyl)zirkoniumdichlorid mit Großansatzmenge

a) Herstellung von $\text{ZrCl}_4(\text{THF})_2$

Die Herstellung erfolgte wie in Schritt a) des Beispiels 2. Die verwendeten Mengen waren 46,6 g ZrCl_4 (199,97 mmol), 219,8 g Toluol und 30,3 g THF.

b) Herstellung von $\text{Li}(2,4,6\text{-Me}_3\text{-C}_6\text{H}_2\text{O})$

Die Herstellung erfolgte wie in Schritt b) des Beispiels 2. Die verwendeten Mengen waren 56,3 g 2,4,6-Trimethylphenol (413,3 mmol), 220 g Toluol, 29 g THF und 124,3 g einer 20 %igen BuLi-Lösung.

c) Herstellung von $(\text{THF})_2\text{Cl}_2\text{Zr}(2,4,6\text{-C}_6\text{H}_2\text{O})_2$

Die Herstellung erfolgte wie im Schritt c) des Beispiels 2.

d) Herstellung von Ethan-1,2-diyl-bisindenyl-dilithium

Die Herstellung erfolgte wie im Schritt d) des Beispiels 2. Die verwendeten Mengen waren 43,1 g Bisindenyl-1,2-ethandiyl (166,82 mmol) in 220 g Toluol und 17,1 g THF. Zugetropft wurden 112,5 g einer 20 %igen BuLi-Lösung.

e) Herstellung von Ethandiylbis(indenyl)zirkoniumbis(2,4,6-trimethylphenolat)

Die Herstellung erfolgte wie im Schritt e) des Beispiels 2 angegeben durch Zusammengeben der Suspensionen aus Schritt c) und d). Zurückbleibende Reste wurden mit 10 ml Toluol ausgewaschen. Die Suspension wurde zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt und unter Stickstoff über eine Glasfilterfritte Nr. 4 filtriert, der Filterkuchen wurde mit 50 g Toluol gewaschen. Die Gesamtmasse des Filtrats betrug 1097,4 g, die Masse des Filterkuchens 31 g. Das Filtrat wurde in drei Teile aufgeteilt.

f1) Synthese von Ethandiylobis(4,5,6,7-tetrahydroindenyl)zirkoniumbis(2,4,6-trimethylphenolat) durch Hydrierung in Gegenwart von Triethylamin

274,35 g (theoretisch 41,8 mmol) der in Schritt e) erhaltenen Filtratlösung wurden unter Stickstoff in einen 1000 ml Autoklaven mit Wasserstoffanschluss überführt. Zu dieser Lösung wurden 8,5 g Triethylamin zugesetzt und anschließend 2,5 g Palladium auf Kohle. Der Rührer wurde eingeschaltet und der Reaktor wurde dreimal mit Stickstoff und anschließend dreimal mit Wasserstoff gespült. Anschließend wurde der Reaktor auf 80° C erwärmt und unter 20 bar Wasserstoffdruck gesetzt. Nach 40 Minuten hatte sich der Wasserstoffdruck auf 18 bar verringert und wurde wiederum auf 20 bar gesetzt. Nach weiteren zwei Stunden betrug der Druck immer noch 20 bar. Das NMR-Spektrum zeigte die vollständige Hydrierung zur gewünschten Verbindung. Innerhalb von 1,5 Stunden ließ man den Rührer abkühlen und überführte die Suspension in einen Rundkolben, der Reaktor wurde mit 20 g Toluol ausgespült. Die Suspension wurde zur Abtrennung des Hydrierkatalysators über einen Seitz-Filter filtriert und der Filter wurde mit 20 g Toluol gewaschen. Das Filtrat hat eine Masse von 390,8 g.

g1) Synthese von Ethandiylobis(4,5,6,7-tetrahydroindenyl)zirkoniumdichlorid

Die im Reaktionsschritt f1) erhaltene Lösung wurde mit 3,3 g Acetylchlorid in 10 ml Toluol durch Zutropfen bei Raumtemperatur über den Tropftrichter versetzt. Während des Zusatzes

bildete sich ein Niederschlag. Nach dem Zusatz wurde die Suspension eine Stunde bei Raumtemperatur stehen gelassen. Anschließend wurden weitere 3,3 g Acetylchlorid in 10 ml Toluol zugetropft. Die Reaktionsmischung ließ man 12 Stunden bei Raumtemperatur stehen. Anschließend wurde die Reaktionsmischung fünf Stunden lang auf 40° C aufgeheizt und dann 72 Stunden bei Raumtemperatur stehen gelassen. Anschließend wurde weitere 1,8 g Acetylchlorid in 10 ml Toluol zugesetzt und insgesamt 17 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurde die Reaktionsmischung vier Stunden auf 45° C erhitzt und anschließend weitere 96 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Dann wurde die Mischung aufkonzentriert und 100 ml wurden destilliert. Die Mischung wurde über einen Filter Nr. 3 filtriert und der Filterkuchen wurde mit 15 g Toluol gewaschen. Der Filterkuchen wurde im Vakuum mehrere Stunden lang getrocknet und hatte eine Masse von 11,4 g. Das ¹H-NMR zeigte rein racemisches Ethandiylbis(4,5,6,7-tetrahydro-indenyl)zirkoniumdichlorid.

Das Filtrat wurde auf 260 g aufkonzentriert und 12 Stunden lang bei -20° C aufbewahrt. Dass sich dabei bildende Filtrat wurde abfiltriert und der Filterkuchen wurde mit geringen Mengen Toluol gewaschen. Der Niederschlag wurde im Vakuum getrocknet und ergab weitere 1,7 g. Das ¹H-NMR zeigte rein racemisches Produkt n. Das Filtrat hatte eine Masse von 94 g und zeigte im ¹H-NMR nur noch geringe Spuren des Komplexes.
Gesamtausbeute: 44 % basierend auf der Ligandmenge

f2) Herstellung von Ethandiylbis(4,5,6,7-tetrahydroindenyl)zirkoniumbis(2,4,6-trimethylphenolat) durch Hydrierung ohne Aminzusatz

274,35 g (theoretisch 41,8 mmol) der im Reaktionsschritt e) erhaltenen Lösung wurden unter Stickstoff in einen 1000 ml Autoklaven mit Wasserstoffanschluss überführt. Zu dieser Lösung wurden 2,5 g Palladium auf Kohle zugesetzt. Unter Rühren wurde der Reaktor dreimal mit Stickstoff und anschließend dreimal mit Wasserstoff gespült. Dann wurde der Reaktor auf 80 °C erwärmt und unter 20 bar Wasserstoffdruck gesetzt. Nach einer Stunde hatte sich der

Druck auf ungefähr 17,5 bar verringert und wurde wiederum auf 20 bar erhöht. Nach 1,5 Stunden hatte sich der Druck auf etwa 19 bar verringert und wurde wiederum auf 20 bar erhöht. Nach vier Stunden hatte sich der Druck auf etwa 18 bar verringert und wurde wiederum auf 20 bar erhöht. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigte eine vollständige Hydrierung zu Ethandiylobis(4,5,6,7-tetrahydroindenyl)zirkoniumbis(2,4,6-trimethylphenolat).

Anschließend wurde der Reaktor innerhalb von einer halben Stunde unter 10 bar Wasserstoffdruck auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Suspension wurde in einen Kolben überführt und zur Abtrennung des Hydrierkatalysators über einen Seitz-Filter filtriert. Das Filtrat wird zurückbehalten.

g2) Synthese von Ethandiylobis(4,5,6,7-tetrahydroindenyl)zirkoniumdichlorid

Zur Lösung aus Reaktionsschritt f2) wurden 6,6 g Acetylchlorid bei Raumtemperatur langsam über einen Tropftrichter zugesetzt. Nach vollständigem Zusatz wurde die Suspension 17 Stunden lang gerührt. Die Suspension wurde anschließend filtriert und der Filterkuchen zweimal mit 10 g Toluol und anschließend mit 10 g Heptan und anschließend wiederum mit 10 g Toluol gewaschen. Der Filterkuchen wurde im Vakuum mehrere Stunden lang getrocknet und hatte eine Masse von 6,9 g. Das NMR zeigte reinen racemischen Ethandiylobis(4,5,6,7-tetrahydroindenyl)zirkoniumdichlorid-Komplex. Das Filtrat hat eine Masse von 331,5 g und wurde auf 97,2 g bei 40° C und 100 – 150 mbar aufkonzentriert. Zu dem konzentrierten Filtrat wurde Heptan zugesetzt. Ein sich sofort bildender weißer Niederschlag wurde abfiltriert und im Vakuum mehrere Stunden lang getrocknet. Er hatte eine Masse von 0,5 g. Das ^1H -NMR zeigte den reinen racemischen Komplex. Gesamtausbeute: 42 % bezogen auf die Ligandmenge.

f3) Synthese von Ethandiylobis(4,5,6,7-tetrahydroindenyl)zirkoniumbis(2,4,6-trimethylphenolat) durch Hydrierung

548,7 g (theoretisch 83,6 mmol) der in Schritt e) erhaltenen Lösung wurde unter Stickstoff in einen 1000 ml Autoklaven mit Wasserstoffanschluss überführt. Zu dieser Lösung wurden 5 g Palladium auf Kohle zugesetzt. Unter Rühren wurde der Reaktor dreimal mit Stickstoff und anschließend dreimal mit Wasserstoff gespült. Anschließend wurde der Reaktor auf 80 °C erhitzt und unter 20 bar Wasserstoffdruck gesetzt. Nach 1,5 Stunden hatte sich der Druck auf 6 bar verringert. Die Reaktion wurde beendet, das ^1H -NMR zeigte vollständige Hydrierung zu KL050 an. Das Rühren und Heizen wurde beendet und der Reaktor wurde auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Suspension wurde in einen Rundkolben überführt und zur Abtrennung des Hydrierkatalysators über einen Seitz-Filter filtriert. Das Filtrat hat eine Masse von 585,6 g. Das Filtrat wurde in drei Teile mit einer Masse von jeweils 146,4 g aufgeteilt.

g3a) Synthese von Ethandiylbis(4,5,6,7-tetrahydroindenyl)zirkoniumdichlorid mit Acetylchloridzusatz in 2 Stufen

Zu 146,4 g der in Schritt f3) erhaltenen Lösung wurden 1,95 g Acetylchlorid in 5 g Toluol langsam über den Tropftrichter bei Raumtemperatur zugesetzt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt, wonach weitere 1,95 g Acetylchlorid in 5 g Toluol zugesetzt wurden und die Reaktionsmischung weitere 5,5 Stunden bei Raumtemperatur gerührt wurde. Während dieser Zeit bildete sich nach ca. vier Stunden ein Niederschlag. Die Reaktionsmischung wurde weitere 12 Stunden gerührt. Anschließend wurde die Suspension auf 30 % der ursprünglichen Masse aufkonzentriert und anschließend über einen Filter Nr. 3 filtriert. Der Niederschlag wurde mehrere Stunden im Vakuum getrocknet und hatte eine Masse von 3,1 g. Das ^1H -NMR zeigte reinen racemischen Komplex an. Das Filtrat hatte eine Masse von 46,9 g. Gesamtausbeute: 35 % bezogen auf verwendeten Liganden.

g3b) Herstellung von Ethandiylbis(4,5,6,7-tetrahydroindenyl)zirkoniumdichlorid mit Acetylchloridzusatz in einem Schritt

Die Herstellung erfolgte wie im Schritt g3a), mit der Ausnahme, dass die Gesamtmenge an Acetylchlorid (3,7 g) in einem Schritt bei Raumtemperatur über den Tropftrichter zugesetzt wurden, und die Reaktionsmischung fünf Stunden bei 45° C anstelle von Raumtemperatur gerührt wurde. Hierbei bildete sich nach ca. zwei Stunden ein Niederschlag. Die Suspension wurde auf 46 % der ursprünglichen Masse aufkonzentriert und anschließend über einen Filter Nr. 3 abfiltriert. Der Niederschlag wurde mit geringen Mengen von Toluol gewaschen und anschließend mehrere Stunden Vakuum trocknet. Es ergab sich eine Masse von 2,3 g. Das ¹H-NMR-Spektrum zeigte die Bildung des reinen racemischen Komplexes. Das Filtrat hat eine Masse von 89,7 g. Gesamtausbeute: 26 % bezogen auf Ligandmenge.

g3c) Synthese von Ethandiylbis(4,5,6,7-tetrahydroindenyl)zirkoniumdichlorid mit Zusatz von unverdünntem Acetylchlorid

Zu 146,4 g der aus Schritt f3) erhaltenen Reaktionslösung wurden 3,7 g Acetylchlorid bei 45° C über den Tropftrichter zugesetzt. Die Reaktionsmischung wurde zwei Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Dabei bildete sich ein Niederschlag. Die Suspension wurde auf ungefähr 60 % der anfänglichen Masse aufkonzentriert und anschließend über einen Filter Nr. 3 filtriert. Der Niederschlag wurde mehrere Stunden lang im Vakuum getrocknet und hat eine Masse von 2,2 g. Das ¹H-NMR zeigt die Bildung des reinen racemischen Komplexes. Das Filtrat hat eine Masse von 114,2 g. Gesamtausbeute: 26 % bezogen auf die verwendete Ligandmenge.

Beispiel 4

Herstellung von Ethandiylbis(4,5,6,7-tetrahydroindenyl)zirkoniumbis(2,4,6-trimethylphenolat) mit Isolierung des Zwischenprodukts

a) Herstellung von $\text{ZrCl}_4(\text{THF})_2$

Die Herstellung erfolgte wie in den Schritten a) der vorhergehenden Beispiele. Die verwendeten Mengen waren 46,6 g ZrCl_4 (199,97 mmol), 80 g Toluol und 30,3 g THF.

b) Herstellung von $\text{Li}(2,4,6\text{-Me}_3\text{-C}_6\text{H}_2\text{O})$

Die Herstellung erfolgte wie im Schritt klein b) des vorangegangenen Beispiels. Die verwendeten Mengen waren 56,3 g (413,42 mmol) 2,4,6-Trimethylphenol, 100 g Toluol, 29 g THF und 124,3 g BuLi-Lösung.

c) Herstellung von $(\text{THF})_2\text{Cl}_2\text{Zr}(2,4,6\text{-C}_6\text{H}_2\text{O})_2$

Die Herstellung erfolgte wie im Schritt c) des vorangegangenen Beispiels.

d) Herstellung von Ethan-1,2-diyl-bisindenyl-dilithium

Die Herstellung erfolgte wie im Schritt d) des vorangegangenen Beispiels. Die verwendeten Mengen waren 46,5 g (179,98 mmol) Bisindenyl-1,2-ethandiyl, 80 g Toluol, 17,1 g THF, 112,5 g BuLi-Lösung.

e) Herstellung von Ethandiylbis(indenyl)zirkoniumbis(2,4,6-trimethylphenolat)

Die Herstellung erfolgte wie im Schritt e) des vorangegangenen Beispiels. Der Filterkuchen wurde mit 40 g Toluol und weiteren 35 g Toluol gewaschen. Theoretische Konzentration 14,6 % Masse des Filtrats 750,7 g.

Isolierung von Ethandiylbis(indenyl)zirkoniumbis(2,4,6-trimethylphenolat)

Circa 200 g der in Schritt e) erhaltenen Lösung wurden stark aufkonzentriert (123 g des Lösungsmittels wurden abgedampft). Der Komplex kristallisierte bei Raumtemperatur nach mehreren Stunden aus dieser Lösung. Der Komplex wurde durch Filtration isoliert, mit 5 ml Toluol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Es ergaben sich 13,35 g des Komplexes. Die Mutterlauge wurde im Vakuum weiter aufkonzentriert, wonach sich nach mehreren Tagen bei

Kohlenwasserstoffen sehr hohen Löslichkeit des Komplexes isoliert werden. Ausbeute 7,34 g (32,5 %).

Beispiel 5:

Herstellung von Ethandiylbis(4, 5, 6, 7,-tetrahydroindenyl)zirkonium-3,3', 5,5'-tetra-tert.butyl-1,1'-bi-2-phenolat über Ethandiylbis(indenyl)zirkonium-3,3', 5,5'-tetra-tert.butyl-1,1'-bi-2-phenolat-

a) Herstellung von $\text{ZrCl}_4(\text{THF})_2$

Die Herstellung erfolgte wie in Schritt a) der vorangegangenen Beispiele. Die verwendeten Mengen waren 8,93 g ZrCl_4 (38,32 mmol), 130 ml Toluol und 8,0 g THF.

b) Herstellung von $\text{Li}_2(3,3', 5,5'\text{-tetra-tert.-butyl-1,1'-bi-2-phenolat})$

In einem trockenen Inertgas gespülten 500 ml Dreihalsrundkolben, ausgestattet mit Magnetührstab, Tropftrichter und Vakuumanschluss mit Hahn wurden 15,7 g (38,23 mmol) 3,3', 5,5'-tetra-tert.-butyl-1,1'-bi-2-phenol in 130 ml Toluol und 8 g THF gelöst. Die Lösung wurde auf ungefähr 4° C im Eisbad abgekühlt und anschließend wurden während einer Stunde 28,4 ml einer 20 Gew.-%igen BuLi-Lösung über den Tropftrichter zugetropft. Nach Abschluss des Zusatzes ließ man die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur erwärmen und rührte eine weitere Stunde.

c) Herstellung von $(\text{THF})_2\text{Cl}_2\text{Zr}(3,3', 5,5'\text{-tetra-tert.-butyl-1,1'-bi-2-phenolat})$

Die Lösung aus Schritt b) wurde unter Stickstoff über eine Kanüle in die Suspension des Schritts a) bei Raumtemperatur innerhalb von mehreren Minuten überführt. Die Suspension wurde weitere vier Stunden gerührt.

d) Herstellung von Ethan-1,2-diyl-bisindenyl-dilithium

Raumtemperatur weitere 2,61 g Kristalle ergaben. Gesamtausbeute: 15,61 g (25,26 mmol), dabei entsprechend der Gesamtreaktion: (94,81 mmol) 52 %.

f1) Herstellung von Ethandiylbis(4,5,6,7-tetrahydroindenyl)zirkoniumbis(2,4,6-trimethylphenolat) durch Hydrierung

557,6 g (theoretisch 134 mmol) der in Schritt e) erhaltenen Lösung wurden unter Stickstoff in einen 1000 ml Autoklaven mit Wasserstoffanschluss überführt. Zu dieser Lösung wurden 8 g Palladium auf Kohle zugesetzt. Der Rührer wurde eingeschaltet und der Reaktor wurde dreimal mit Stickstoff und anschließend dreimal mit Wasserstoff gespült. Anschließend wurde der Reaktor auf 80° C aufgeheizt und unter 20 bar Wasserstoffdruck gesetzt. Nach 60 Minuten war der Druck auf etwa 0 bar abgefallen und wurde wiederum auf 20 bar eingestellt. Nach 1,5 Stunden war der Druck auf 17 bar abgefallen. Das ¹H-NMR-Spektrum zeigte eine vollständige Hydrierung zu Ethandiylbis(4,5,6,7-tetrahydro-indenyl)zirkonium-bis(2,4,6-trimethylphenolat) mit nur geringen Spuren an Verunreinigungen. Der Reaktor wurde innerhalb von 1,5 Stunden auf 37° C abgekühlt. Die Suspension wurde in einen Rundkolben überführt und zur Abtrennung des Hydrierkatalysators über einen Seitz-Filter filtriert. Der Filter wurde mit 20 g Toluol gewaschen. Das Filtrat hat eine Masse von 567,9 g.

Isolierung von Ethandiylbis(4, 5, 6, 7-tetrahydroindenyl)zirkoniumbis(2,4,6-trimethylphenolat)

155,36 g der im Schritt f1) erhaltenen Lösung wurden stark aufkonzentriert (auf ca. 30 ml Lösungsmittel). Der Komplex kristallisierte langsam aus dieser Lösung bei Raumtemperatur nach mehreren Stunden. Die Lösung wurde weiter auf etwa 20 ml aufkonzentriert und ließ ein klebriges Öl zurück. Bei Raumtemperatur wurden 50 ml Heptan zugesetzt. Der Komplex fiel in weißen Kristallen aus. Der Kolben wurde drei Tage lang bei -20° C aufbewahrt und der Niederschlag anschließend abfiltriert. Nur 7,34 g konnten aufgrund der sogar in

In einen trockenen Inertgas gespülten 1000 ml Dreihalsrundkolben, ausgestattet mit Magnetührstab, Tropftrichter und Vakuumanschluss mit Hahn wurden 9,5 g (36,77 mmol) des Indenyls in 120 ml Toluol und 7,0 g THF suspendiert. Die Suspension wurde im Eisbad gekühlt und anschließend wurden 27,5 ml einer BuLi-Lösung langsam eingetropft. Anschließend wurde die Suspension weitere 1,5 Stunden bei Raumtemperatur gerührt.

e) Herstellung von Ethandiylbis(indenyl)-zirkonium(3,3', 5,5'-tetra-tert.butyl-1,1'-bi-2-phenolat)

Die Suspension aus Schritt c) wurde über eine Kanüle unter Stickstoff in die Suspension aus dem Schritt d) überführt. Zurückbleibende Reste wurden mit 10 ml Toluol ausgewaschen. Die Reaktionsmischung wurde 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, wonach sie auf 80° C erwärmt wurde. Bei dieser Temperatur wurde die Suspension unter Stickstoff auf eine Glasfritte Nr. 4 aufgebracht und in einen Rundkolben mit Hahn filtriert. Das Filtrat wurde unter verringertem Druck unter Verdampfung von 370 ml Lösungsmittel aufkonzentriert. Das konzentrierte Filtrat ließ man mehrere Tage bei Raumtemperatur stehen, ohne dass der Komplex auskristallisierte. Das Lösungsmittel des Filtrats wurde vollständig im Vakuum entfernt, um einen Schaum zu ergeben, der zu einem Pulver zerstoßen wurde.

30,5 g des mit LiCl verunreinigten Rohkomplexes wurden isoliert.

Beispiel 6:

6,1 (theoretisch 9,2 mmol) des rohen Ethandiylbis(indenyl)-zirkonium-3,3', 5,5'-tetra-tert.-butyl-1,1'-bi-2-phenolat-Komplexes aus dem vorangegangenen Beispiel wurden in 232 g Toluol gelöst und unter Stickstoff in einen 1000 ml Autoklaven mit Wasserstoffanschluss überführt. Zu dieser Lösung wurden 0,11 g Palladium auf Kohle zugesetzt. Der Rührer wurde eingeschaltet und der Reaktor wurde dreimal mit Stickstoff und anschließend dreimal mit Wasserstoff gespült. Dann wurde der Reaktor auf 40° C erwärmt und unter 20 bar

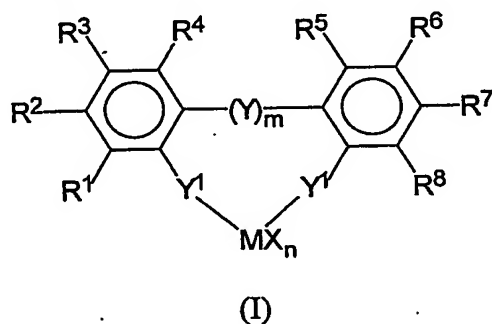
Wasserstoffdruck gesetzt. Nach zwei Stunden hatte sich der Druck auf etwa 18 bar verringert und der Druck wurde wiederum auf 20 bar erhöht. Nach drei Stunden hatte sich der Druck auf 18 bar verringert und wurde wiederum auf 20 bar gesetzt. Nach weiteren sechs Stunden hatte sich der Druck auf 18 verringert und wurde wiederum auf 20 bar erhöht. Weitere 0,9 g Pd/C in Toluol wurden zugesetzt. Der Reaktor wurde wiederum für eine Stunde unter 20 bar Wasserstoffdruck gesetzt, wonach sich der Druck auf 18 bar verringert hatte. Nach weiteren zwei Stunden wurde die Reaktion abgebrochen. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigte eine vollständige Bildung des hydrierten Komplexes Ethandiylbis(4, 5, 6, 7-tetrahydroindenyl)-zirkonium-3,3', 5,5'-tetra-tert.butyl-1,1'-bi-2-phenolat neben Resonanzen, die dem 3,3', 5,5'-Tetra-tert.-butyl-1,1'-bi-2-phenol zugeordnet werden konnten.

b) Die Reaktion des vorangegangenen Schritts wurde nochmals mit 8,5 g (theoretisch 11 mmol) des rohen Ausgangskomplexes wiederholt, welches in 300 g CH_2Cl_2 gelöst wurden und anschließend unter Stickstoff in einen 1000 ml Autoklaven mit Wasserstoffanschluss überführt wurden. Zu dieser Lösung wurden 0,15 g Palladium auf Kohle zugesetzt und der Rührer gestartet und der Reaktor dreimal mit Stickstoff und anschließend dreimal mit Wasserstoff gespült. Der Reaktor wurde auf 50° C aufgeheizt und unter 20 bar Sauerstoffdruck gesetzt. Nach 90 Minuten hatte sich der Druck auf 17 bar verringert und wurde wiederum auf 20 bar erhöht. Nach 11 Stunden wurde der Druck wiederum auf 20 bar erhöht und die Temperatur auf 60° C erhöht. Nach weiteren sechs Stunden blieb der Druck konstant. Rühren und Heizen wurden beendet und der Reaktor wurde auf 25° C abgekühlt und 48 Stunden bei dieser Temperatur belassen. Danach wurde der Reaktor wiederum auf 60° C erwärmt und unter 20 bar Wasserstoffdruck gesetzt. Dieser Druck wurde 4,5 Stunden lang aufrecht erhalten. Der Reaktor wurde anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt und die Suspension in einen Rundkolben überführt und zur Abtrennung des Hydrierkatalysators über einen Seitz-Filter filtriert. Das Lösungsmittel des Filtrats wurde abgedampft und ergab einen beigefarbenen Schaum. Zu dem Schaum wurden 10 ml Heptan zugesetzt. Nach mehreren Minuten bildeten sich weiße Kristalle. Der Kolben wurde auf 2° C vier Stunden lang

abgekühlt. Der Niederschlag wurde anschließend filtriert und mit geringen Mengen Heptan gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet. Es wurden 1,5 g isoliert. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigte, dass der weiße Niederschlag aus reinem rac- Ethandiylbis(4, 5, 6, 7-tetrahydroindenyl)zirkonium-3,3', 5,5'-tetra-tert.butyl-1,1'-bi-2-phenolat bestand. Weitere 0,1 g wurden aus der Mutterlauge gewonnen. Ausbeute 18 % (bezogen auf die Menge an rohem Ausgangsprodukt).

Ansprüche

1. Verfahren zur Herstellung teilhydrierter, racemischer ansa-Metallocen-komplexe durch Umsetzung von verbrückten oder nicht-verbrückten Übergangsmetallaromat-komplexen der allgemeinen Formel I



in der die Substituenten und Indizes folgende Bedeutung haben:

M Titan, Zirkonium, Hafnium, Vanadium, Niob, Tantal, Chrom, Molybdän, Wolfram, sowie Elemente der III. Nebengruppe des Periodensystems und der Lanthaniden,

X gleich oder verschieden Fluor, Chlor, Brom, Iod, Wasserstoff, C₁- bis C₁₀-Alkyl, C₆- bis C₁₅-Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest, -OR¹⁰ oder -NR¹⁰R¹¹,

n eine ganze Zahl zwischen 1 und 4, wobei n der Wertigkeit von M minus der Zahl 2 entspricht,

R¹ bis R⁸ gleich oder verschieden Wasserstoff, Halogen, C₁- bis C₂₀-Alkyl, 3- bis 8-gliedriges Cycloalkyl - das seinerseits ein C₁- bis C₁₀-Alkyl als Rest tragen kann -, C₆- bis C₁₅-Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest, Arylalkyl mit 1 bis 10 C-Atomen in Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest, wobei benachbarte Reste aus R² bis R⁷ für 4 bis 15 C-Atome aufweisende, gesättigte, teilweise gesättigte oder ungesättigte cyclische Gruppen stehen können, Si(R⁹)₃, -OR¹⁰, -SR¹⁰,

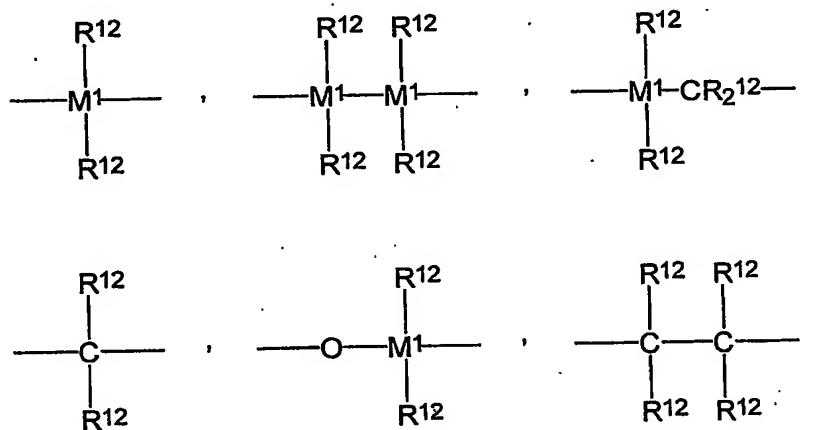
$-N(R^{10})_2$, $-P(R^{10})_2$, und alle vorgenannten Reste vollständig oder teilweise mit Heteroatomen substituiert sein können,

R^9 gleich oder verschieden C_1 - bis C_{20} -Alkyl, C_3 - bis C_{10} -Cycloalkyl, C_6 - bis C_{15} -Aryl, wobei die genannten Reste teilweise oder vollständig mit Heteroatomen substituiert sein können,

R^{10} gleich oder verschieden C_1 - bis C_{10} -Alkyl, C_6 - bis C_{15} -Aryl, C_3 - bis C_{10} -Cycloalkyl, Alkylaryl oder $Si(R^{11})_3$,

R^{11} gleich oder verschieden C_1 - bis C_{10} -Alkyl, C_6 - bis C_{15} -Aryl, C_3 - bis C_{10} -Cycloalkyl, Alkylaryl;

Y, Y^1 gleich oder verschieden



oder $=BR^{12}$, $=AlR^{12}$, $-Ge-$, $-Sn-$, $-O-$, $-S-$, $=SO$, $=SO_2$, $=NR^{12}$, $=CO$, $=PR^{12}$ oder $=P(O)R^{12}$, wobei

R^{12} gleich oder verschieden Wasserstoff, Halogen, C_1 - C_{10} -Alkyl, C_1 - C_{10} -Fluoralkyl, C_6 - C_{10} -Fluoraryl, C_6 - C_{10} -Aryl, C_1 - C_{10} -Alkoxy, C_2 - C_{10} -Alkenyl, C_7 - C_{40} -Arylalkyl, C_8 - C_{40} -Arylalkenyl, C_7 - C_{40} -Alkylaryl bedeuten, oder wobei zwei Reste R^{12} mit den sie verbindenden Atomen einen Ring bilden,

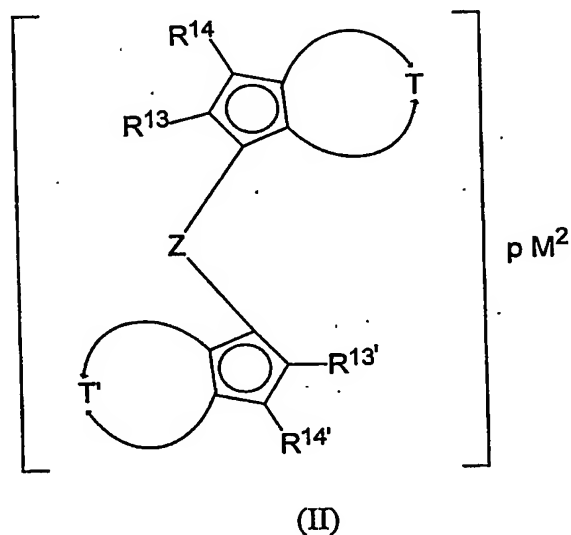
M^1 Silizium, Germanium oder Zinn ist, und

m für die Zahlen 0, 1, 2, oder 3 steht, oder

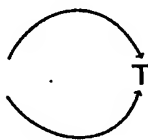
Y nicht verbrückend ist und für zwei Reste R' und R'' steht, wobei

R', R'' wie R^1 bis R^8 definiert sind und R', R'' mit benachbarten Resten R^4, R^5 für 4 bis 15 C-Atome aufweisende, gesättigte, teilweise gesättigte oder ungesättigte cyclische Gruppen stehen können,

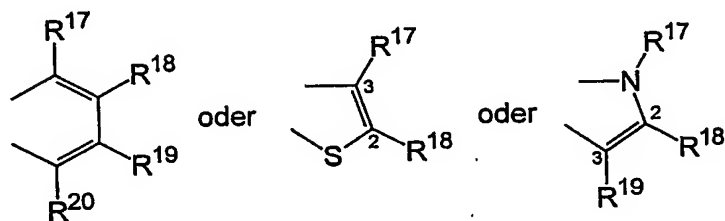
mit Cyclopentadienylderivaten der Formel II



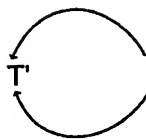
wobei



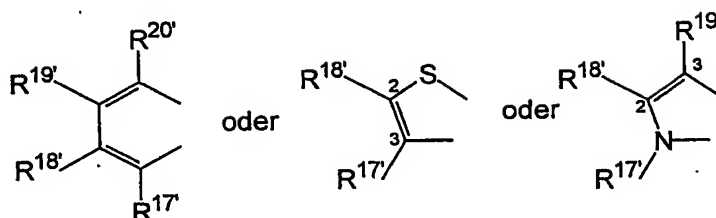
für eine zweibindige Gruppe wie



steht und



für eine zweibindige Gruppe wie



steht, und die Substituenten und Indizes folgende Bedeutung haben:

$R^{13}, R^{13'}, R^{14}, R^{14'}$ gleich oder verschieden Wasserstoff, Halogen, C_1 - bis C_{20} -Alkyl, 3- bis 8-gliedriges Cycloalkyl – das seinerseits ein C_1 - bis C_{10} -Alkyl als Rest tragen kann –, C_6 - bis C_{15} -Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest, Arylalkyl mit 1 bis 10 C-Atomen in Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest, $-OR^{10}$, $-SR^{10}$, $-N(R^{10})_2$, $-P(R^{10})_2$, oder $Si(R^9)_3$,

Z für eine Gruppe $-[Q(R^{15})(R^{16})]_q$ steht, worin

Q gleich oder verschieden sein kann und für Silizium, Germanium, Zinn oder Kohlenstoff,

R^{15}, R^{16} für Wasserstoff, C_1 - bis C_{10} -Alkyl, C_3 - bis C_{10} -Cycloalkyl oder C_6 - bis C_{15} -Aryl, und

q für die Zahlen 1, 2, 3 oder 4 steht;

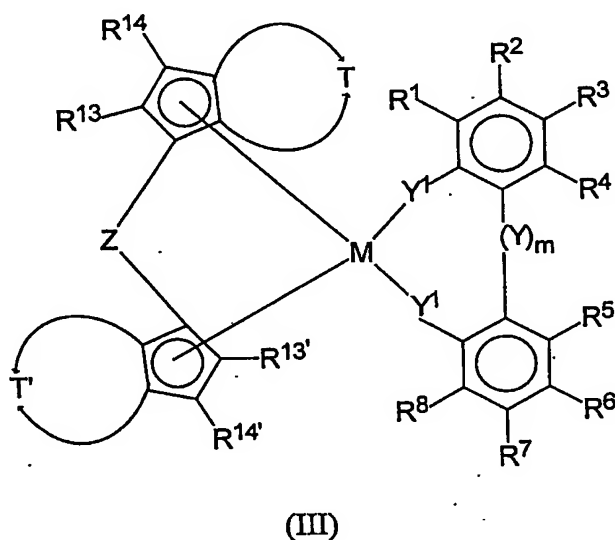
$R^{17}-R^{20}, R^{17'}-R^{20'}$ gleich oder verschieden Wasserstoff, C_1 - bis C_{20} -Alkyl, 3- bis 8-gliedriges Cycloalkyl, – das seinerseits ein C_1 - bis C_{10} -Alkyl als Substituent tragen kann –, C_6 - bis C_{15} -Aryl oder Arylalkyl sind, wobei benachbarte Reste gemeinsam für 4 bis 15 C-Atome aufweisende cyclische Gruppen stehen können, oder $Si(R^{11})_3$, und

M^2 ein Alkali- oder Erdalkalimetallion ist,

wobei

p 1 ist wenn M^2 ein Erdalkalimetallion ist, und 2 ist wenn M^2 ein Alkalimetallion ist;

und Erwärmen des so erhaltenen Reaktionsgemisches auf eine Temperatur im Bereich von minus 78 °C bis 250 °C, ggf. unter Zusatz von Radikalen oder Radikalbildnern, wobei ein Komplex der Formel III erhalten wird



und zumindest partielles Hydrieren von III mit Wasserstoff in Gegenwart eines geeigneten Katalysators.

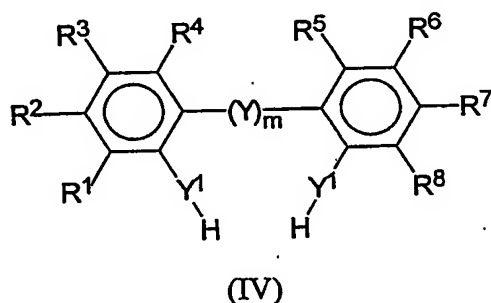
2. Verfahren nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet, dass im Anschluss an die Hydrierung der verbrückte phenolatanaloge Ligand bzw. mindestens einer der beiden nicht-verbrückten phenolatanalogen Liganden substituiert werden.

3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2,
dadurch gekennzeichnet, dass die Y¹ gleich sind und Sauerstoff bedeuten.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3,

dadurch gekennzeichnet, dass die Hydrierung homogenkatalytisch oder heterogenkatalytisch in Gegenwart von Katalysatoren wie Pt, Pd, Rh, Ru, Os, sowie Nickel Raney-Nickel, deren Oxide, Salze oder Komplexe, Mischungen davon, ggf. auf geeigneten Katalysatorträgern, erfolgt, besonders bevorzugt in Gegenwart von Pd auf Aktivkohle.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4,
dadurch gekennzeichnet, dass zunächst der Komplex der allgemeinen Formel I durch Deprotonierung von Verbindungen der allgemeinen Formel IV



und anschließende Umsetzung der deprotonierten Verbindung(en) mit einer geeigneten Übergangsmetallverbindung der allgemeinen Formel V



hergestellt wird, wobei alle Reste wie in Anspruch 1 definiert sind, und k für eine Zahl von 0, 1 oder 2 steht, und der so hergestellte Komplex gemäß Formel I ohne Isolierung von Zwischenprodukten in der Reaktionslösung bis zum Komplex der Formel IV umgesetzt wird.

6. Verfahren zur Herstellung von Ethandiylbis(4,5,6,7-tetrahydroindenyl)zirkonium-bis(2,4,6-trimethylphenolat) nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet, dass eine Dihalogenzirkoniumbis(2,4,6-trimethylphenolat)-Verbindung mit Ethan-1,2-diyl-bisindenyl-dilithium zu Ethandiylbis(indenyl)zirkoniumbis-

(2,4,6-trimethylphenolat) umgesetzt wird, welches nachfolgend zu Ethandiylbis(4,5,6,7-tetrahydroindenyl)zirkoniumbis(2,4,6-trimethylphenolat) hydriert wird.

7. Verfahren zur Herstellung von Ethandiylbis(4,5,6,7-tetrahydroindenyl)zirkoniumbis(2,4-di-tert.-butylphenolat) nach Anspruch 1,

dadurch gekennzeichnet, dass eine Dihalogenzirkoniumbis(2,4-di-tert.-butylphenolat)-Verbindung mit Ethan-1,2-diyl-bisindenyl-dilithium zu Ethandiylbis(indenyl)zirkoniumbis(2,4-di-tert.-butylphenolat) umgesetzt wird, welches nachfolgend zu Ethandiylbis(4,5,6,7-tetrahydroindenyl)zirkoniumbis(2,4-di-tert.-butylphenolat) hydriert wird.

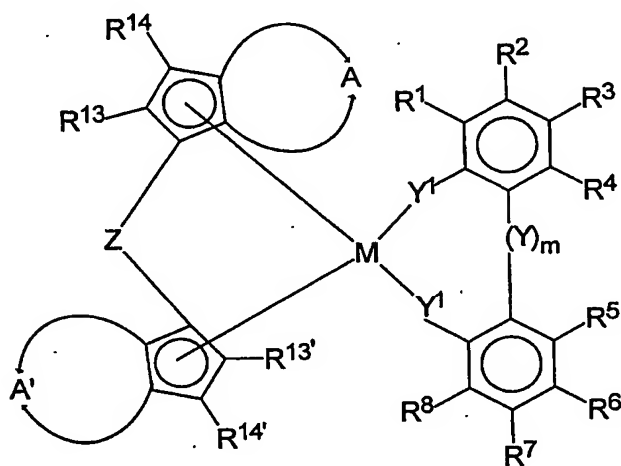
8. Verfahren zur Herstellung von Ethandiylbis(4,5,6,7-tetrahydroindenyl)zirkoniumdichlorid nach einem der Ansprüche 2-5,

dadurch gekennzeichnet, dass eine Dihalogenzirkoniumbis(2,4,6-trimethylphenolat)-Verbindung mit Ethan-1,2-diyl-bisindenyl-dilithium zu Ethandiylbis(indenyl)zirkoniumbis(2,4,6-trimethylphenolat) umgesetzt wird, welches nachfolgend zu Ethandiylbis(4,5,6,7-tetrahydroindenyl)zirkoniumbis(2,4,6-trimethylphenolat) hydriert wird, und anschließende Substitution der Phenolate.

9. Verfahren zur Herstellung von Ethandiylbis(4,5,6,7-tetrahydroindenyl)zirkoniumdichlorid nach einem der Ansprüche 2-5,

dadurch gekennzeichnet, dass eine Dihalogenzirkoniumbis(2,4-di-tert.-butylphenolat)-Verbindung mit Ethan-1,2-diyl-bisindenyl-dilithium zu Ethandiylbis(indenyl)zirkoniumbis(2,4-di-tert.-butylphenolat) umgesetzt wird, welches nachfolgend zu Ethandiylbis(4,5,6,7-tetrahydroindenyl)zirkoniumbis(2,4-di-tert.-butylphenolat) hydriert wird, und anschließende Substitution der Phenolate.

10. Racemische ansa-Metallocenkomplexe der allgemeinen Formel VI:



(VI)

in der die Substituenten und Indizes folgende Bedeutung haben:

M Titan, Zirkonium, Hafnium, Vanadium, Niob, Tantal, Chrom, Molybdän, Wolfram, sowie Elemente der III. Nebengruppe des Periodensystems und der Lanthaniden,

X gleich oder verschieden Fluor, Chlor, Brom, Iod, Wasserstoff, C₁- bis C₁₀-Alkyl, C₆- bis C₁₅-Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest, -OR¹⁰ oder -NR¹⁰R¹¹,

n eine ganze Zahl zwischen 1 und 4, wobei n der Wertigkeit von M minus der Zahl 2 entspricht,

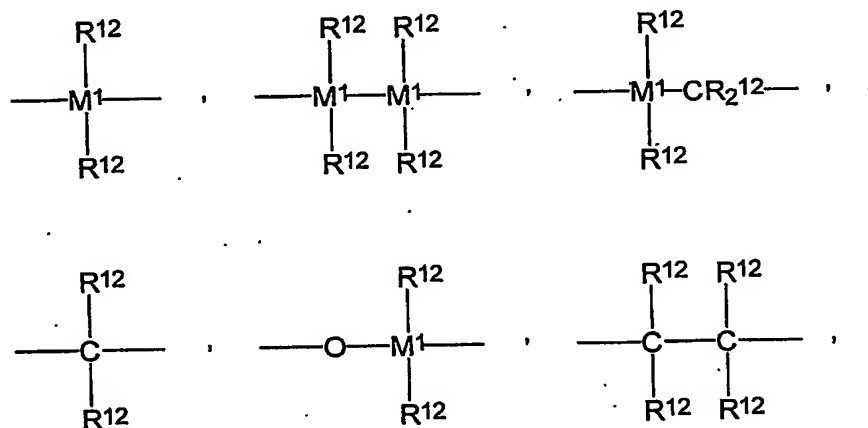
R¹ bis R⁸ gleich oder verschieden Wasserstoff, Halogen, C₁- bis C₂₀-Alkyl, 3- bis 8-gliedriges Cycloalkyl - das seinerseits ein C₁- bis C₁₀-Alkyl als Rest tragen kann -, C₆- bis C₁₅-Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest, Arylalkyl mit 1 bis 10 C-Atomen in Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest, wobei benachbarte Reste aus R² bis R⁷ für 4 bis 15 C-Atome aufweisende, gesättigte, teilweise gesättigte oder ungesättigte cyclische Gruppen stehen können, Si(R⁹)₃, -OR¹⁰, -SR¹⁰, -N(R¹⁰)₂, -P(R¹⁰)₂, und alle vorgenannten Reste vollständig oder teilweise mit Heteroatomen substituiert sein können,

R^9 gleich oder verschieden C_1 - bis C_{20} -Alkyl, C_3 - bis C_{10} -Cycloalkyl, C_6 - bis C_{15} -Aryl, wobei die genannten Reste teilweise oder vollständig mit Heteroatomen substituiert sein können,

R^{10} gleich oder verschieden C_1 - bis C_{10} -Alkyl, C_6 - bis C_{15} -Aryl, C_3 - bis C_{10} -Cycloalkyl, Alkylaryl oder $Si(R^{11})_3$,

R^{11} gleich oder verschieden C_1 - bis C_{10} -Alkyl, C_6 - bis C_{15} -Aryl, C_3 - bis C_{10} -Cycloalkyl, Alkylaryl;

Y, Y^1 gleich oder verschieden



oder $=BR^{12}$, $=AlR^{12}$, $-Ge-$, $-Sn-$, $-O-$, $-S-$, $=SO$, $=SO_2$, $=NR^{12}$, $=CO$, $=PR^{12}$ oder $=P(O)R^{12}$,

wobei

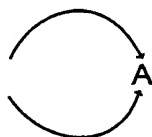
R^{12} gleich oder verschieden Wasserstoff, Halogen, C_1 - C_{10} -Alkyl, C_1 - C_{10} -Fluoralkyl, C_6 - C_{10} -Fluoraryl, C_6 - C_{10} -Aryl, C_1 - C_{10} -Alkoxy, C_2 - C_{10} -Alkenyl, C_7 - C_{40} -Arylalkyl, C_8 - C_{40} -Arylalkenyl, C_7 - C_{40} -Alkylaryl bedeuten, oder wobei zwei Reste R^{12} mit den sie verbindenden Atomen einen Ring bilden,

M^1 Silizium, Germanium oder Zinn ist, und

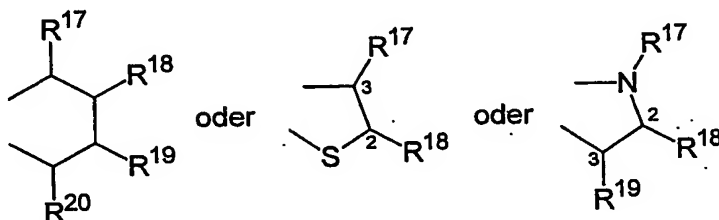
m für die Zahlen 0, 1, 2, oder 3 steht, oder

Y nicht verbrückend ist und für zwei Reste R' und R'' steht, wobei

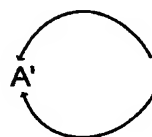
R', R'' wie R^1 bis R^8 definiert sind und R', R'' mit benachbarten Resten R^4, R^5 für 4 bis 15 C-Atome aufweisende, gesättigte, teilweise gesättigte oder ungesättigte cyclische Gruppen stehen können, wobei



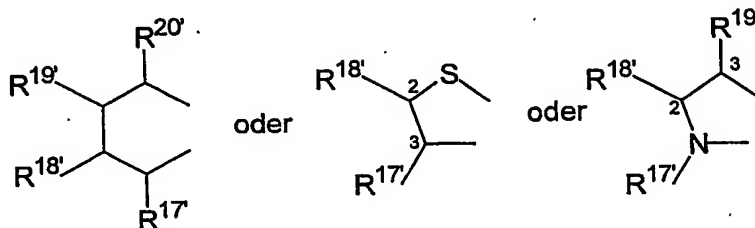
für eine zweibindige Gruppe wie



steht und



für eine zweibindige Gruppe wie



steht, und die Substituenten und Indizes folgende Bedeutung haben:

$R^{13}, R^{13'}, R^{14}, R^{14'}$ gleich oder verschieden Wasserstoff, Halogen, C_1 - bis C_{20} -Alkyl, 3- bis 8-gliedriges Cycloalkyl – das seinerseits ein C_1 - bis C_{10} -Alkyl als Rest tragen kann –, C_6 - bis C_{15} -Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-

Atomen im Arylrest, Arylalkyl mit 1 bis 10 C-Atomen in Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest, $-OR^{10}$, $-SR^{10}$, $-N(R^{10})_2$, $-P(R^{10})_2$, oder $Si(R^9)_3$,

Z für eine Gruppe $-[Q(R^{15})(R^{16})]_q-$ steht, worin

Q gleich oder verschieden sein kann und für Silizium, Germanium, Zinn oder Kohlenstoff,

R^{15} , R^{16} für Wasserstoff, C_1 - bis C_{10} -Alkyl, C_3 - bis C_{10} -Cycloalkyl oder C_6 - bis C_{15} -Aryl, und

q für die Zahlen 1, 2, 3 oder 4 steht;

R^{17} , R^{20} , $R^{17'}$, $R^{20'}$ gleich oder verschieden Wasserstoff, C_1 - bis C_{20} -Alkyl, 3- bis 8-gliedriges Cycloalkyl, – das seinerseits ein C_1 - bis C_{10} -Alkyl als Substituent tragen kann –, C_6 - bis C_{15} -Aryl oder Arylalkyl sind, wobei benachbarte Reste gemeinsam für 4 bis 15 C-Atome aufweisende cyclische Gruppen stehen können, oder $Si(R^{11})_3$.

11. Metallocenkomplex nach Anspruch 8, ausgewählt aus Ethandiylbis(4,5,6,7-tetrahydroindenyl)zirkoniumdifluorid, Ethandiylbis(4,5,6,7-tetrahydroindenyl)zirkoniumdichlorid, Ethandiylbis(4,5,6,7-tetrahydroindenyl)zirkoniumdibromid, rac-Ethandiylbis(2-methyl-4,5,6,7-tetrahydroindenyl)zirkoniumdichlorid und rac-Ethandiylbis(2-ethyl-4,5,6,7-tetrahydroindenyl)zirkoniumdichlorid.

12. Verwendung von racemischen Metallocenkomplexen nach einem der Ansprüche 8 oder 9, als Katalysatoren oder als Bestandteil von Katalysatoren für die Polymerisation von olefinisch ungesättigten Verbindungen oder als Reagenzien oder Katalysatoren in der stereoselektiven Synthese.

Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von hydrierten oder teilhydrierten, racemischen ansa-Metallocenkomplexen durch Umsetzung von verbrückten oder nicht-verbrückten Übergangsmetallkomplexen mit Alkali- oder Erdalkalimetallverbindungen, Erwärmen des so erhaltenen Reaktionsgemisches auf eine Temperatur im Bereich von -78 bis 250°C , und zumindest teilweises Hydrieren der Umsetzungsprodukte in Gegenwart eines geeigneten Katalysators, die entsprechenden hydrierten oder teilhydrierten Metallocene sowie deren Verwendung als Katalysatoren oder als Bestandteil von Katalysatoren für die Polymerisation von olefinisch ungesättigten Verbindungen oder als Reagenzien oder Katalysatoren in der stereoselektiven Synthese.